

**HETERO-ARSEN-KÄFIGVERBINDUNGEN
MIT ADAMANTAN-, NORADAMANTAN- UND
NORTRICYCLENSTRUKTUREN**

von
Martin Lietz
aus
Marienheide

1981

Digitized by the Internet Archive
in 2026

HETERO-ARSEN-KÄFIGVERBINDUNGEN MIT ADAMANTAN-, NORADAMANTAN- UND NORTRICYCLENSTRUKTUREN

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Martin Lietz
aus
Marienheide

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 21.12.1981

Vorsitzender der

Promotionskommission : Prof. Dr. H. Wegener

Erstberichterstatter : Prof. Dr. J. Ellermann

Zweitberichterstatter: Prof. Dr. K. Geibel

Die vorliegende Arbeit wurde im
Institut für Anorganische Chemie
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Professor Dr. J. Ellermann
ausgeführt

Herrn Prof. Dr. J. Ellermann danke ich für die großzügige
Förderung meiner Arbeit.

Den Herren Dr. P. Merbach, Dr. M. Moll, Dr. E. Wilhelm,
Dipl.-Chem. L. Mader und Dipl.-Chem. A. Veit danke ich
für die Aufnahme der verschiedenen Spektren.

Herrn Prof. Dr. G. Thiele und Herrn Dipl.-Chem. G. Zoubek
gilt mein Dank für die Durchführung der Röntgenstruktur-
analysen.

Meinen Eltern gewidmet

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
ALLGEMEINER TEIL	1
<u>I. KAPITEL</u>	
Über Arsen-Käfigverbindungen mit den Heteroelementen Sauerstoff, Schwefel und Selen, sowie Versuche zur Dar- stellung tellurhaltiger Derivate	1
1. Einleitung	1
2. Über methylsubstituierte Triarsa-trioxa- und Triarsa-trithia-adamantane	6
2.1. Die Darstellung von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ und $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsS})_3$	6
2.2. Spektrometrische Untersuchungen	7
2.2.1. Massenspektren	7
2.2.2. ^1H -NMR-Spektren	11
2.2.3. ^{13}C -NMR-Spektren	11
2.2.4. Schwingungsspektren	12
2.2.5. Molekül- und Kristallstruktur von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsS})_3$	18
2.2.6. Pharmakologische Untersuchungen	23
3. Über ein methylsubstituiertes Triarsa-diselena- noradamantan	24
3.1. Die Darstellung von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Se}_2$	24
3.2. Spektrometrische Untersuchungen	25
4. Versuche zur Darstellung von arsen- und tellur- haltigen Adamantanen und Noradamantanen	31
4.1. Die Reaktion von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ mit Na_2Te	31

	Seite
II. <u>KAPITEL</u>	
N-substituierte Triarsa-triaza-adamantane	32
1. Einleitung	32
2. Präparative Ergebnisse	32
3. Spektrometrische Untersuchungen	38
3.1. ^1H -NMR-Spektren	38
3.2. ^{13}C -NMR-Spektren	40
3.3. Massenspektren	42
3.4. Schwingungsspektren	52
III. <u>KAPITEL</u>	
C-substituierte Triarsa-noradamantane	62
1. Präparative Ergebnisse	62
2. Spektrometrische Untersuchungen	64
2.1. Massenspektren	64
2.2. ^1H -NMR-Spektren	67
2.3. Schwingungsspektren	71
IV. <u>KAPITEL</u>	
Zwei neue Synthesen für das 4-Methyl-1.2.6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0 ^{2,6}]heptan, sowie die Darstellung von 1.1.1-Tris(dichlorarsinomethyl)ethan, 1.1.1-Tris(arson-säuremethyl)ethan, 1.1.1-Tris(dihydridoarsinomethyl)-ethan und einem neuen Organocyclotriarsan	74

1.	4-Methyl-1.2.6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0 ^{2,6}]- heptan	74
1.1.	Präparative Ergebnisse	74
2.	1.1.1-Tris(dichlorarsinomethyl)ethan	75
2.1.	Präparative Ergebnisse	76
2.2.	Spektrometrische Untersuchungen	78
3.	1.1.1-Tris(arsonsäuremethyl)ethan	84
3.1.	Präparative Ergebnisse	84
3.2.	Spektrometrische Untersuchungen	85
4.	1.1.1-Tris(dihydridoarsinomethyl)ethan	92
4.1.	Präparative Ergebnisse	92
4.2.	Spektrometrische Untersuchungen	93
5.	4-(Dihydridoarsinomethyl)-1.2.6-triarsa-tri- cyclo[2.2.1.0 ^{2,6}]heptan	95
5.1.	Präparative Ergebnisse	96
5.2.	Spektrometrische Untersuchungen	96

V. KAPITEL

Komplexchemische Untersuchungen an Arsenkäfigverbindungen

1.	Chrom-, Molybdän- und Wolframcarbonyl-Komplexe des 7-Methyl-1.3.5-triarsa-2.4.9-trioxa-adamantans	102
1.1.	Einleitung	102
1.2.	Präparative Ergebnisse	102
1.2.1.	Metallpentacarbonyl-Komplexe	102
1.2.2.	Metalltetracarbonyl-Komplexe	104
1.2.3.	Metalltricarbonyl-Komplexe	105

	Seite
1.3. Massenspektren	106
1.4. ^1H -NMR-Spektren	112
1.5. Schwingungsspektren	113
1.5.1. Metallpentacarbonyl-Komplexe	113
1.5.2. Metalltetracarbonyl-Komplexe	124
1.5.3. Der Tricarbonylkomplex	
$[\text{fac-CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Mo}(\text{CO})_3]_n$	133
1.6. ^{13}C -NMR-Spektren	135
2. Über einen kationischen Eisenthioacarbonyl- Komplex mit einem Organocyclotriarsan als Liganden	138
2.1. Präparative Ergebnisse	138
2.2. Spektrometrische Untersuchungen	139
EXPERIMENTELLER TEIL	141
1. Allgemeine Vorbemerkungen	141
2. Bemerkungen zu den Messungen	142
3. Ausgangsverbindungen	145
4. Beschreibung der Versuche	146
4.1. 7-Methyl-1.3.5-triarsa-2.4.9-trioxaadamantan (<u>4</u>)	146
4.2. 7-Methyl-1.3.5-triarsa-2.4.9-trithiaadamantan (<u>5</u>)	146
4.3. 6-Methyl-1.3.5-triarsa-8.2-diselena-tricyclo- [3.3.1.0 ^{4,3}]nonan (<u>6</u>)	147
4.4. Reaktion von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ mit Na_2Te	148
4.5. 2.4.7.9-Tetramethyl-1.3.5-triarsa-2.4.9-tri- azaadamantan (<u>7</u>)	149

	Seite
4.6. 2.4.9-i-Propyl-7-methyl-1.3.5-triarsa-2.4.9-triazaadamantan (<u>8</u>)	149
4.7. 2.4.9-n-Butyl-7-methyl-1.3.5-triarsa-2.4.9-triazaadamantan (<u>9</u>)	150
4.8. 2.4.9-Phenyl-7-methyl-1.3.5-triarsa-2.4.9-triazaadamantan (<u>10</u>)	151
4.9. 2.4.9-p-Tolyl-7-methyl-1.3.5-triarsa-2.4.9-triazaadamantan (<u>11</u>)	151
4.10. 2.4.9-Trimethylsilyl-7-methyl-1.3.5-triarsa-2.4.9-triazaadamantan (<u>12</u>) und 1-Trimethylsiloxi-4-iodbutan (<u>13</u>)	152
4.11. Die Reaktionen von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNR})_3$ [$\text{R} = \text{CH}_3$ (<u>7</u>), i- C_3H_7 (<u>8</u>), n- C_4H_9 (<u>9</u>)] mit CS_2	154
4.12. 6-Methyl-8.8.2.2-tetra-ethoxycarbonyl-1.3.4-triarsa-tricyclo[3.3.1.0 ^{4,3}]nonan (<u>14</u>)	155
4.13. 6-Methyl-8.8.2.2-tetra-methoxycarbonyl-1.3.4-triarsa-tricyclo[3.3.1.0 ^{4,3}]nonan (<u>15</u>)	156
4.14. 6-Methyl-8.8.2.2-tetra-benzoyl-1.3.4-triarsa-tricyclo[3.3.1.0 ^{4,3}]nonan (<u>16</u>)	156
4.15. 4-Methyl-1.2.6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0 ^{2,6}]heptan (<u>2</u>)	157
4.16. 1.1.1-Tris(dichlorarsinomethyl)ethan-Methylenchlorid (1/1) (<u>18</u>)	159
4.17. 1.1.1-Tris(arsonsäuremethyl)ethan-Wasser (1/1) (<u>19a</u>)	160
4.18. 1.1.1-Tris(dihydridoarsinomethyl)ethan (<u>20</u>)	162

4.19. 4-(Dihydridoarsinomethyl)-1.2.6-triarsa-tri- cyclo[2.2.1.0 ^{2,6}]heptan (<u>23</u>)	163
4.20. 7-Methyl-1.3.5-triarsa-2.4.9-trioxaadamantan- As-pentacarbonylchrom (<u>24</u>)	164
4.21. 7-Methyl-1.3.5-triarsa-2.4.9-trioxaadamantan- As,As'bis(pentacarbonylchrom) (<u>25</u>)	164
4.22. 7-Methyl-1.3.5-triarsa-2.4.9-trioxaadamantan- As,As',As''tris(pentacarbonylchrom) (<u>26</u>)	165
4.23. Bis(7-methyl-1.3.5-triarsa-2.4.9-trioxaadaman- tan-As)(tetracarbonylmolybdän) (<u>27</u>)	166
4.24. Bis(7-methyl-1.3.5-triarsa-2.4.9-trioxaadaman- tan-As)(tetracarbonylwolfram) (<u>28</u>)	166
4.25. [fac-CH ₃ C(CH ₂ AsO) ₃ Mo(CO) ₃] _n (<u>29</u>)	167
4.26. (h ⁵ -Cyclopentadienyl)(4-methyl-1.2.6-triarsa- tricyclo[2.2.1.0 ^{2,6}]heptan)(thiocarbonyl)- (aceton)eisen(II)hexafluorophosphat (<u>31</u>)	167
Literaturverzeichnis	168
ZUSAMMENFASSUNG	176

ALLGEMEINER TEIL

I. KAPITEL

Über Arsen-Käfigverbindungen mit den Heteroelementen Sauerstoff, Schwefel und Selen, sowie Versuche zur Darstel- lung tellurhaltiger Derivate

1. Einleitung

Mit der Entdeckung des Salvarsans und dessen trypanoziden Wirksamkeit durch P. Ehrlich (1905), wurde die Blütezeit der Organoarsenchemie eingeleitet [1]. Die Einführung des Penicillins (1943) bewirkte einen zeitweiligen Rückgang der Arbeiten auf arsenorganischem Gebiet. In den fünfziger, insbesondere ab Mitte der sechziger Jahre jedoch, hat die Zahl der Publikationen über Arsenheterocyclen wieder stark zugenommen. Die Schwerpunkte der Untersuchungen liegen auf der Darstellung neuartiger cyclischer Systeme, insbesondere "arsa-aromatischer Systeme", sowie struktureller Studien [2].

Verschiedentlich wurde dabei über Arsenverbindungen berichtet, die dreidimensionale Molekülstrukturen ausbilden. Die Chemie dieser Käfig- oder Cluster-Verbindungen wird einerseits bestimmt durch die Arsen-Element-Bindung, andererseits durch die Struktur der Moleküle. Insbesondere sind Arsen-Käfig-Verbindungen mit Adamantan- (Urotropin-) Struktur untersucht worden [3].

Diese Verbindungsklasse kann allgemein mit der Formel As_4E_6 ($\text{E} = \text{O}, \text{S}$) (Abb. 1) beschrieben werden.

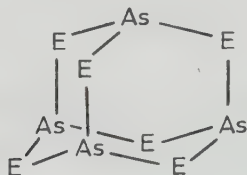


Abb. 1. Schematische Darstellung der Adamantane As_4E_6 ($\text{E} = \text{O}, \text{S}$).

Zu ihnen zählen die rein anorganischen Verbindungen As_4O_6 [4 - 9], As_4S_6 [10] ebenso wie die organischen Arsenoxide bzw. Sulfide $\text{As}_4(\text{CH}_2)_2\text{E}_4$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}$) [11 - 13] und das 1-Arsa-2.8.9-trioxa-adamantan [14, 15].

Neben den adamantanstrukturierten Verbindungen des Arsens findet sich im Realgar, As_4S_4 , eine andere bemerkenswerte Käfigstruktur (Abb. 2) [16].

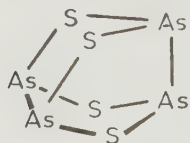


Abb. 2. Struktur des Realgar.

Arsentrisulfid und Realgar zeigen in flüssigem Ammoniak ein gleiches Reaktionsverhalten. Ein Schwefelatom läßt sich gegen die isoelektronische NH-Gruppe austauschen unter Bildung von $\text{As}_4\text{S}_5\text{NH}$ [17] und $\text{As}_4\text{S}_3\text{NH}$ [18].

Eine Verbindung mit Nortricyclen-Struktur wird in einem weiteren Arsensulfid, dem As_4S_3 , angetroffen [19] (Abb. 3).

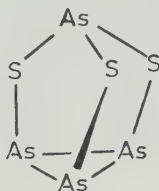


Abb. 3. Struktur des As_4S_3 .

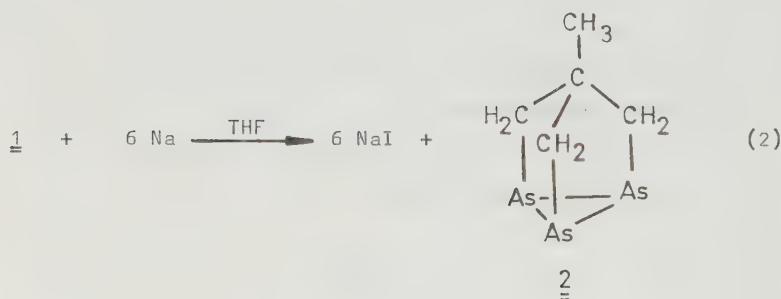
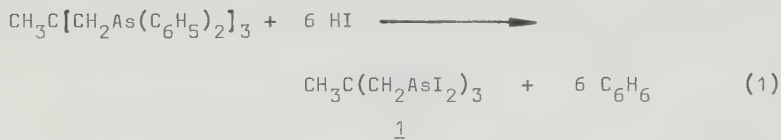
In neuerer Zeit wurde $\text{Ba}_3\text{As}_{14}$, die erste Verbindung mit dem nortricyclenstrukturierten Polyarsan-Anion As_7^{3-} [20] aber auch die entsprechende Neutralverbindung $\text{As}_7[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ [21], dargestellt und röntgenographisch charakterisiert.

Weiterhin seien noch einige von K. Sommer dargestellte, strukturell schwer klassifizierbare Organoarsenoxide und Sulfide erwähnt [22 - 26].

Die Darstellung der meisten bisher beschriebenen Arsensulfide erfolgt durch Ringschlußreaktion, wobei die Halogenatome an Organo-Arsen-Halogeniden nucleophil substituiert werden. Durch die von J. Ellermann et al. [27] entwickelte Methode der selektiven Spaltung von Arsen-Phenylbindungen mit Iodwasserstoff in nichtwässrigen Systemen, wurde die

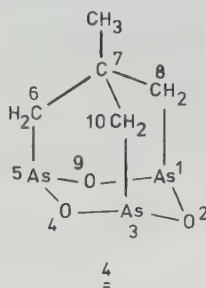
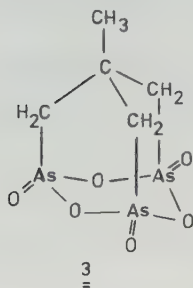
Substanzklasse der reaktiven Alkylarseniodide leicht zugänglich. Besonders das polyfunktionelle 1.1.1-Tris(diiodarsinomethyl)ethan [28] hat sich zur Darstellung von verschiedenartigen Arsen-Käfig-Verbindungen bewährt [29].

1.1.1-Tris(diiodarsinomethyl)ethan (1), das gemäß Gl. (1) zugänglich ist [28, 31], dient als Ausgangsmaterial für die Synthese der Organoarsen-Käfigverbindung 2 [31, 32] [Gl. (2)].



Letztere wird in Lösung durch Luftsauerstoff zu einem Produkt der Zusammensetzung $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO}_2)_3$ oxidiert [33, 34]. Wenn auch die Festkörperstruktur dieser in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln unlöslichen farblosen Verbindung noch nicht aufgeklärt werden konnte, so läßt sich aufgrund des Massenspektrums (Molekülion bei $m/e = 390$, rel.

Int. = 4) doch feststellen, daß zumindest in der Gasphase des Massenspektrometers ein Molekül $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO}_2)_3$, vermutlich mit Adamantanstruktur 3, existiert.



3 kann als Oxidationsprodukt von 7-Methyl-1.3.5-triarsa-2.4.9-trioxa-adamantan, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$, (4) aufgefaßt werden, das J. L. Mills, I. Bernal et al. [35] als Folgeprodukt der Reaktion (2) [31, 32] erhielten. Die genannten Autoren vermuten, daß die durch Röntgenstrukturanalyse gesicherte Käfigverbindung 2 [32] bei längerem Kontakt mit überschüssigem Natrium unter Spaltung der As-As-Bindungen in reaktive Organo-natrium-arsenide übergeführt wird. Diese sollen in ungeklärter Reaktion dem Tetrahydrofuran (THF) den Sauerstoff entziehen und dabei 4 bilden, das ebenfalls röntgenographisch belegt wurde [35]. In diesem Zusammenhang scheint es bemerkenswert, daß bei der erstmaligen Darstellung von 2 [31] der gleiche Überschuß an Natrium angewandt wurde, wie dies Mills, Bernal et al. bei der Synthese von 4 taten [35]. Allerdings erhitzen Ellermann et al. die Natrium enthaltende Reaktionsmischung nicht noch weitere 2 Stunden unter Rückfluß. Vielmehr konnte gezeigt werden [29], daß in THF gelöstes 1 be-

reits mit Wasser in glatter Reaktion und in guten Ausbeuten zu 4 reagiert.

2. Über methylsubstituierte Triarsa-trioxa- und Triarsa-trithia-adamantane

2.1. Die Darstellung von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ und $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsS})_3$

Setzt man $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ in THF mit H_2E ($\text{E} = \text{O}, \text{S}$) um, so erhält man entsprechend Gl. (3) 7-Methyl-1.3.5-triarsa-2.4.9-trioxaadamantan (4) in ca. 80 proz. Ausbeute, bzw. 7-Methyl-1.3.5-triarsa-2.4.9-trithiaadamantan (5) in ca. 60 proz. Ausbeute.

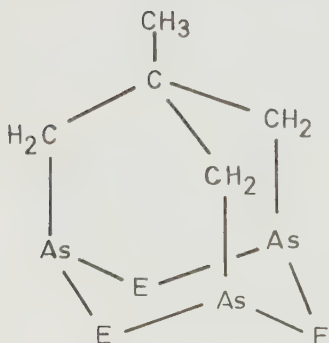
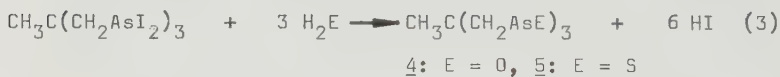
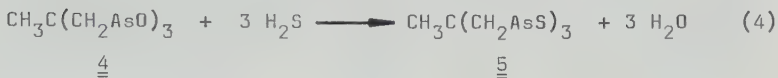


Abb. 4. Schematische Strukturen der Heteroadamantane 4 [35] und 5 [29], $\text{E} = \text{O}, \text{S}$.

$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsS})_3$ kann auch durch Reaktion von H_2S mit $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ erhalten werden [Gl. (4)].



4 und 5 sind luftstabile Verbindungen. Die monomere Struktur der sublimierbaren Verbindungen 4 und 5 folgt für 4 aus osmometr. Molmassenbestimmungen in THF. Für 5, das nur in CS_2 löslich ist, hierin aber keine für osmometr. Molmassenbestimmungen ausreichende Löslichkeit besitzt, wird die monomere Struktur durch das Massenspektrum und die später zu besprechende Röntgenstrukturanalyse bewiesen.

2.2. Spektrometrische Untersuchungen

2.2.1. Massenspektren

Die Verbindungen $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ und $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsS})_3$ können durch ihr jeweiliges Molekülion eindeutig identifiziert werden. Ausgehend von diesen Ionen ist in allen Fällen die primäre Abspaltung der Brückenkopf- CH_3 -Gruppe, sowie die vollständige Eliminierung des Kohlenstoffgerüsts (C_5H_9) charakteristisch (Tab. 1 und 2). Das Fragmentierungsverhalten von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsS})_3$ ist in dem Schema (Abb. 5) zusammengefaßt.

Tab. 1. Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$, Direkteinlaß 25°C , Quellentemp. ca. 140°C .

Ion	m/e	rel. Int.
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3^+$	342	4.8
$\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3^+$	327	100.0
$\text{C}(\text{CH}_2)(\text{CH})_2\text{As}_3\text{O}_2^+$	309	1.0
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	294	< 1
$\text{CH}_2(\text{As}_3\text{O}_3)^+$	287	< 1
As_3O_3^+	273	21.5
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}_2^+$	219	7.8
$\text{As}_2\text{O}_3\text{H}^+$	199	8.0
As_2O_2^+	182	14.8
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}^+$	144	1.5
$\text{C}_5\text{H}_8\text{As}^+$	143	4.8
$\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}^+$	129	19.7
$\text{C}_4\text{H}_4\text{As}^+$	127	4.5
AsO_3^+	123	1.5
$\text{C}_3\text{H}_4\text{As}^+$	115	3.7
$\text{C}_2\text{H}_2\text{As}^+$	101	4.5
AsOH^+	92	7.5
AsO^+	91	1.0
CH_2As^+	89	14.8
C_5H_9^+	69	3.2

Tab. 2. Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsS})_3$, Direkteinlaß 75°C , Quellentemp. 180°C .

Ion	m/e	rel. Int.
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsS})_3^+$	390	100.0
$\text{C}(\text{CH}_2\text{AsS})_3^+$	375	51.0
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{S}_2^+$	358	83.2
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{S}_2^+$	343	56.6
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{S}^+$	326	95.1
As_3S_3^+	321	9.8
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{S}^+$	311	14.3
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	294	37.5
As_3S_2^+	289	30.5
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}_2\text{S}_2^+$	283	9.1
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	279	6.5
As_3S^+	257	62.9
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}_2\text{S}^+$	251	89.5
As_3^+	225	29.4
As_2S_2^+	214	16.0
As_2S^+	182	53.9
$\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{AsS}^+$	161	86.8
As_2^+	150	6.8
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}^+$	144	21.5
$\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}^+$	129	56.3
AsS^+	107	94.0
As^+	75	5.5
C_5H_9^+	69	81.7

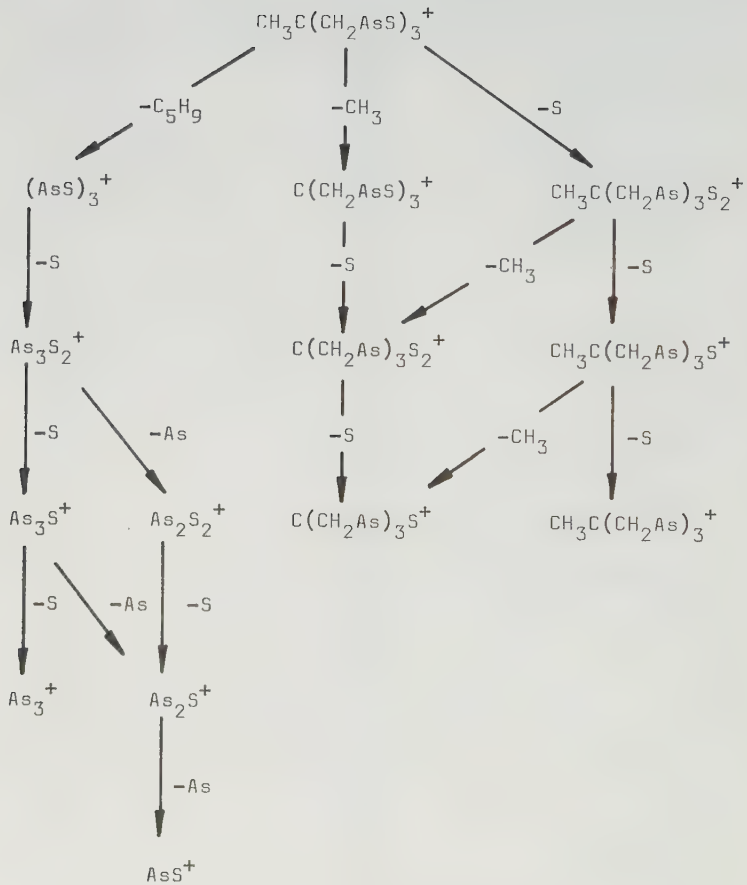


Abb. 5. Fragmentierungsschema von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsS})_3^+$ (5).

2.2.2. ^1H -NMR-Spektren

Die wesentlichen Daten der Protonenresonanzspektren sind in Tab. 3 zusammengefaßt (innerer Standard TMS). Die Integrationswerte stimmten mit den Erwartungen sehr gut überein und erlaubten eine eindeutige Zuordnung der Signale. Auffal-

Tab. 3. ^1H -NMR-Signale der Heteroadamantane 4 und 5.

Verbindung:	<u>4</u>	<u>5</u>
Lösungsmittel:	CD_3OD	$-\text{CS}_2$
$\delta(\text{CH}_3)$ ppm:	1.18 s (3H)	1.43 s (3H)
$\delta(\text{CH}_2)$ ppm:	2.05 s (6H)	2.46 s (6H)

lend ist, daß die Resonanzsignale der Brückenkopf- CH_3 - und der CH_2 -Gruppen des Thia-arsa-adamantans (5) deutlich nach niedrigerem Feld verschoben sind, gegenüber denen des Oxa-arsa-adamantans (4). Besonders stark ist diese Tieffeldverschiebung beim CH_2 -Signal. Daraus folgt, daß für das Heteroadamantangerüst von 5 erhebliche strukturelle Veränderungen, insbesondere an den CH_2 -Gruppen, zu erwarten sind. Die aus diesem Grunde für 5 durchgeführte Röntgenstrukturanalyse bestätigte diese Erwartungen.

2.2.3. ^{13}C -NMR-Spektren

Das $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 4 (Lösungsmittel d_8 -THF) zeigt drei Singulets, die mit Hilfe des ^{13}C - ^1H -gekoppelten

Spektrums eindeutig zugeordnet werden können. Während nämlich die Kohlenstoffatome der Methyl- bzw. Methylengruppen im nicht entkoppelten Spektrum jeweils als Quartett ($J_{CH} = 131$ Hz) bzw. als Triplett ($J_{CH} = 134$ Hz) auftreten, bleibt das Signal für das quartäre C-Atom unverändert: $\delta(CH_3) = 42.0$ ppm; $\delta(CH_2As) = 43.9$ ppm; $\delta(-C-) = 22.9$ ppm. Liegen die Werte der chemischen Verschiebung für die zum Arsen α -ständigen Methylenkohlenstoffatome im erwarteten Bereich, so ist die Verschiebung für das quartäre C-Atom direkt mit derjenigen im Adamantan zu vergleichen [36, 37], dagegen zeigt sich für das Methyl-C-Atom eine überraschend hohe Tieffeldverschiebung.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit von 5 konnte kein auswertbares ^{13}C -NMR-Spektrum erhalten werden.

2.2.4. Schwingungsspektren

Die IR- und Raman-Banden von 4 und 5 sind mit ihren Zuordnungen in Tab. 4 zusammengestellt. Zum Vergleich und als Zuordnungshilfe können die IR- und Raman-Spektren von $CH_3C(CH_2As)_3$ mit herangezogen werden [38]. Die Verbindungen 4 und 5 besitzen aufgrund der Röntgenstrukturanalysen ([35] und diese Arbeit) angenähert Molekülsymmetrien der Punktgruppe C_{3v} . Die in den Festkörperspektren von 4 und 5 zu beobachtenden Bandenaufspaltungen zeigen an, daß diese Molekülsymmetrien im Kristall erniedrigt sind (nach C_s oder C_1) bzw., daß die Moleküle Positionen allgemeiner Lage einnehmen.

Die Charakterisierung der Banden des $CH_3C(CH_2)_3$ -Gerüsts (lokale C_{3v} -Symmetrie) erfolgte in Anlehnung an eine Arbeit von Hildbrand und Kaufmann [39], die für ein Ringsystem mit

dem gleichen C-Gerüst Zuordnungen anhand einer Normalkoordinatenanalyse trafen. Während die Zuordnungen der Schwingungen zum $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3$ -Gerüst [38] bis ca. 800 Wellenzahlen relativ einfach ist, bereitet sie im Bereich unterhalb 800 cm^{-1} einige Schwierigkeiten. Hier dominieren die Schwingungsbanden, die vorwiegend den Charakter von As_3E_3 -Ring-Valenz- und -Deformationsschwingungen haben ($E = 0, S$). Dem $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3$ -Gerüst werden in diesem Gebiet allgemein nur die Banden zugeordnet, die auch bei $\underline{2}$ und seinen Komplexen eindeutig dem $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3$ -Gerüst zugeschrieben werden konnten [38] und praktisch keinen oder nur einen geringfügigen Massengang zeigen [Tab. 4: Käfigpulsation (ν_1), $\nu(\text{AsC})$, $\delta(\text{CH}_2\text{-C-CH}_2)$]. Die Käfigpulsationsschwingung ν_2 [40] stellt eine totalsymmetrische Schwingung dar und ist als intensivste Bande in den Ramanspektren leicht zu erkennen und sicher zuzuordnen. Die Valenz- und Deformationsschwingungen der As_3E_3 -Ringe ($E = 0$) zeigen für $\underline{5}$ ($E = S$) den erwarteten, starken Massengang zu niedrigeren Wellenzahlen. Die für die As_3E_3 -Ringschwingungen ($E = 0, S$) beobachteten Bandenlagen stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren für verwandte Adamantansysteme [40 - 43]. In der Tab. 4 sind die Banden der As_3E_3 -Ringschwingungen unabhängig von der Reihenfolge der Wellenzahlen aufgrund der vergleichbaren IR- und Raman-Intensitäten, sowie der Konturen der Bandengruppen korreliert. Im Bereich unterhalb 300 cm^{-1} treten Überlappungen von Bandengruppen auf, so daß die getroffenen Zuordnungen nur als versuchsweise Zuordnungen anzusehen sind. Die beobachteten Bandenlagen entsprechen voll den Erwartungen [44].

Tab. 4. Charakteristische Schwingungsbanden (cm^{-1}) von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsE})_3$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}$).

Zuordnung	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ (4)		$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{Ass})_3$ (5)	
	IR/FIR	Raman	IR/FIR	Raman
$\nu(\text{CH}_3)$ und (CH_2) ($2\text{A}_1 + 3\text{E}$)	2938 s-m	2940 s-m	2938 s	2948 ss
		2928 s-m		2943 ss
	2905 s	2907 s-m	2900 ss	2914 s
	2880 s-m	2886 s-m		2874 s
	2850 s-m	2852 s	2865 ss	2858 s
$\delta(\text{CH}_3)$ E $\delta(\text{CH}_2)$ A_1 $\delta(\text{CH}_2)$ E	2800 ss		2845 ss	2852 s
	1447 s-m	1446 s-m	1438 s	1446 ss
	1420 s-m		1407 s	
	1390 s-m	1394 s-m	1377 s	1382 s

Fortsetzung von Tab. 4.

$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3 \quad (\underline{4})$		$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{Ass})_3 \quad (\underline{5})$		
Zuordnung	IR/FIR	Raman	IR/FIR	Raman
$\delta(\text{CH}_3) \quad A_1$	1363 ss			
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}) \quad A_1$	1278 s-m	1275 s-m		1286 s
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}_2) \quad E$	1260 m	1256 s		1260 s
	1232 Sch			1256 s
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}_3) \quad E$	1203 Sch	1204 s	1206 s	1208 s
	1198 s-m	1196 ss		
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}) \quad A_2 \rightarrow A''$	1098 s			
$\nu(\text{CC}) \quad E$	1083 m	1083 s	1094 s-m	1096 s
	1065 Sch			
$\nu(\text{CC}) \quad A_1$	1030 s	1028 s		1014 s
$\nu(\text{CC}) \quad A_1$	950 s-m	950 ss	952 ss	

Fortsetzung von Tab. 4.

CH ₃ C(CH ₂ AsO) ₃ (<u>4</u>)		CH ₃ C(CH ₂ Ass) ₃ (<u>5</u>)		
Zuordnung	IR/FIR	Raman	IR/FIR	Raman
δ(As-C-H) E	820 Sch]	822 ss	812 s-m	801 s
δ(As-C-H) E	792 st	789 s-m	800 Sch	
ν(As ₃ E ₃)-Ring	750 sst, br	744 s-m, br]	405 st	400 s-m
		738 Sch	385 sst	386 s-m
Käfigpulsation (ν ₁) ^a		676 m		655 m
ν(AsC) A ₁ + E	unter ν(As ₃ O ₃)-Ring			510 ss
				481 ss
ν(As ₃ E ₃)-Ring	520 st	518 m	231 s-m	228 m
			202 Sch]	
	486 sst, br	493 s, br	195 m	186 r
Käfigpulsation (ν ₂) ^a	418 m-st	413 st	181 m	183 m
			335 m-st	335 sst

Fortsetzung von Tab. 4.

		$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3 \quad (4)$		$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{Ass})_3 \quad (5)$	
Zuordnung		IR/FIR	Raman	IR/FIR	Raman
$\delta(\text{As}_3\text{E}_3)\text{-Ring}$		374 st	368 m-st	167 s-m 154 s-m	160 m-st
$\delta(\text{CH}_2\text{-C-CH}_2) \text{ E}$		281 st]	283 m]	unter $\nu(\text{As}_3\text{S}_3)$ bei ca. 230	243 s-m]
		260 Sch]	275 m]		239 s-m]
			231 s		197 s
$\delta(\text{As}_3\text{E}_3)\text{-Ring}$		215 m-st		127 st]	131 m
		202 sst	206 m	120 Sch]	123 m

Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, br = breit.

a) Die Käfigpulsations-schwingungen ν_1 und ν_2 sind mit den entsprechenden A_1 -Pulsations-schwingungen ν_1 und ν_2 des As_4O_6 [40] zu korrelieren.

2.2.5. Molekül- und Kristallstruktur von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsS})_3$

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigte die durch die Auswertung der Schwingungs-, NMR- und Massenspektren begründete Vermutung, daß in der Kristallstruktur von 5 isolierte Moleküle von 7-Methyl-1.3.5-triarsa-2.4.9-trithiaadamantan vorliegen. In der Abb. 6 ist ein Molekül der Verbindung 5 mit den Bindungsabständen wiedergegeben.

Obwohl das Molekül in der Kristallstruktur ohne Symmetrie ist, weicht die Geometrie nur wenig von der idealen C_{3v} -Symmetrie ab. Der Mittelwert der As-S-Abstände (224.2 ± 0.45 pm) im basalen As_3S_3 -Sechsring stimmt vorzüglich mit der Summe der kovalenten Radien [45] von As (121 pm) und S (104 pm) überein. Die Bindungswinkel am Arsen (Mittelwert: $\text{S-As-S} = 104.7^\circ$) und am Schwefel (Mittelwert: $\text{As-S-As} = 108.8^\circ$) weichen nur wenig vom Tetraederwinkel ab (Tab. 5). Auch die Bindungen vom Arsen zu den verbrückenden CH_2 -Gruppen entsprechen den bei Annahme einer sp^3 -Hybridisierung am As-Atom zu erwartenden Werten. Der Mittelwert der As-C-Abstände (197 pm) stimmt wiederum mit der Summe der kovalenten Radien ($121 + 77 = 198$ pm) überein, die Winkel S-As-C nähern sich dem Tetraederwinkel (Mittelwert: $101.6 \pm 0.8^\circ$). Da auch die C-C-Abstände zum quartären C-Atom C4 den für Einfachbindungen zu erwartenden Werten entsprechen (Mittelwert: 152 pm), und die Bindungswinkel zu den CH_2 -Gruppen am C4-Atom nur geringfügig aufgeweitet sind (Mittelwert: 113.3°), müssen die aus geometrischen Gründen (Mittelwert der As-As-abstände 364.5 pm) notwendigen Verspannungen der SAs_2C_3 -Ringe

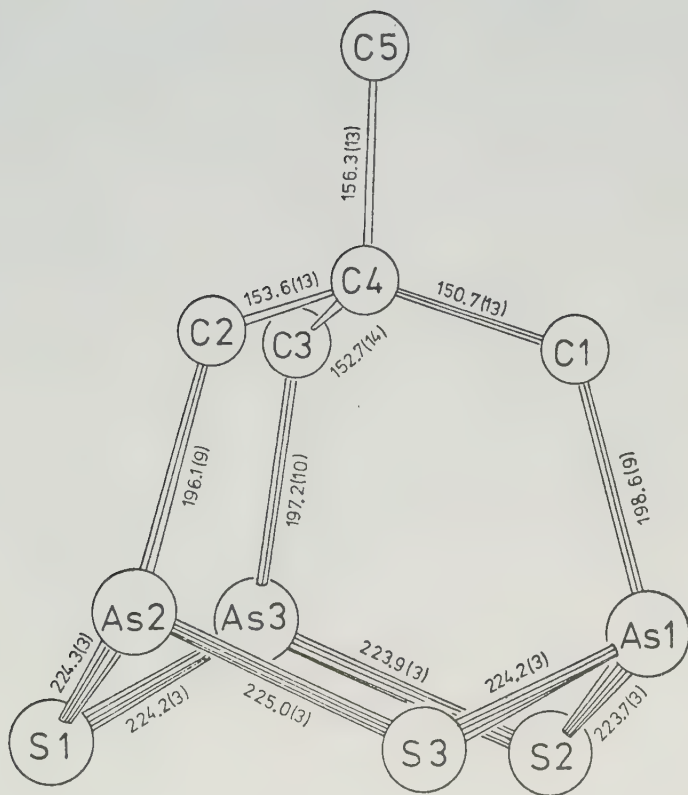


Abb. 6. Zeichnung des Moleküls $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsS})_3$ (5).

Tab. 5. Wichtige Bindungswinkel innerhalb eines Moleküls von 5. Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle in Klammern.

Winkel	[°]	Winkel	[°]
S3-As1-S2	103.6(1)	C4-C1-As1	124.4(7)
C1-As1-S2	101.7(3)	C4-C2-As2	123.9(6)
C1-As1-S3	101.7(3)	C4-C3-As3	123.8(7)
S3-As2-S1	105.4(1)		
C2-As2-S1	101.3(3)	C2-C4-C1	114.0(8)
C2-As2-S3	101.5(3)	C3-C4-C1	112.9(8)
S2-As3-S1	105.0(1)	C3-C4-C2	113.1(8)
C3-As3-S1	100.5(3)	C5-C4-C1	103.9(8)
C3-As3-S2	102.9(3)	C5-C4-C2	106.4(8)
		C5-C4-C3	105.4(8)
As3-S1-As2	108.7(1)		
As3-S2-As1	108.7(1)		
As2-As3-As1	108.9(1)		

voll von den C-Atomen der CH_2 -Gruppen getragen werden. Die Bindungswinkel an diesen C-Atomen sind gegenüber dem Tetraederwinkel mit 124° extrem aufgeweitet und zeigen, daß man hier nicht mehr ohne weiteres von einer sp^3 -Hybridisierung sprechen darf. Vielmehr muß ein erhöhter p-Charakter für die Bindungen angenommen werden. Bisher wurden ähnlich große Winkel in Verbindungen mit Adamantan-Struktur nur an Heteroatomen beobachtet [46 - 49]. Da in dem vorliegenden Falle eine Lokalisierung der H-Atome von besonderem Interesse ist, wird z. Zt. eine Präzisionsbestimmung der Struktur mit einem erweiterten Datensatz und unter Durchführung einer Absorptionskorrektur durchgeführt. In der Kristallstruktur sind die Moleküle von 5 im Motiv einer kubisch flächenzentrierten Anordnung gepackt (s. Abb. 7). Die Hauptachsen der Moleküle liegen annähernd parallel zu den Diagonalen der a-b-Fläche, nur wenig in Richtung zur c-Achse geneigt. Gegenüber der Metrik einer kubisch flächenzentrierten Zelle, wie sie z.B. in der Stammsubstanz des Adamantans [50] gefunden wird, ($a = 945 \text{ pm}$) sind die a- und b-Achsen deshalb stark aufgeweitet, während die c-Achse kontrahiert.

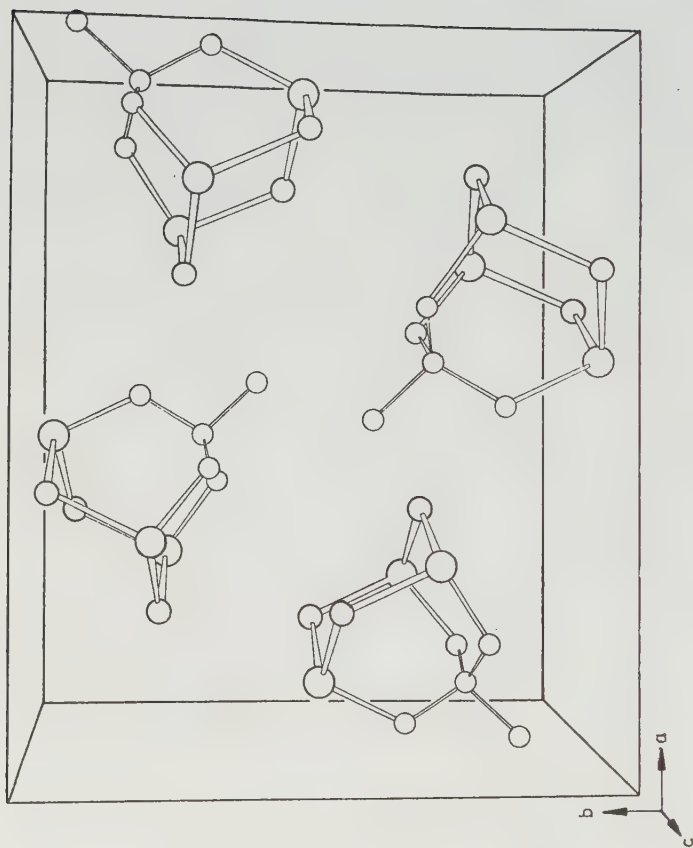


Abb. 7. Zeichnung der Kristallstruktur von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{Ass})_3$ (5).

2.2.6. Pharmakologische Untersuchungen *)

Die antivirale Wirksamkeit einiger Adamantanderivate ist schon seit längerer Zeit bekannt [51]. Orientierende mykologische Untersuchungen mit den Heteroadamantanen 4 und 5 an den Testkeimen *Trichophyton mentagrophytes*, *Microsporum canis* (Hautpilze), *Candida albicans* (Hefe) und *Aspergillus niger* (Verrottungspilz) haben ergeben, daß das Wachstum dieser Pilze auf Agarmedium bei einer Konzentration von jeweils 10 µg/ml partial oder total gehemmt wird. Dieser fungistatischen Wirksamkeit steht jedoch eine hohe Toxizität gegenüber. Bereits bei einer subkutanen oder peroralen Gabe von jeweils 1 x 16.7 mg/kg starben alle Albinomäuse innerhalb eines Tages. Beide Verbindungen wurden in Gewebekulturen gegen jeweils 6 Virenarten getestet. Es bestätigte sich wieder die hohe Toxizität von 4 und 5, während ein virostatistischer Effekt in den anwendbaren Dosierungen praktisch nicht beobachtet werden konnte.

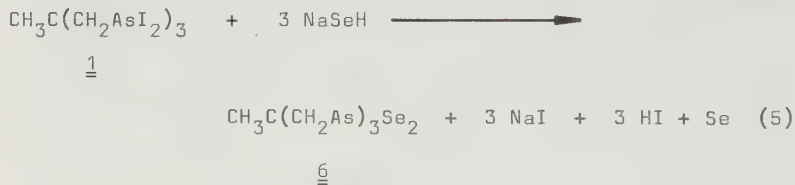
*) Für die Durchführung der pharmakologischen Untersuchungen sei an dieser Stelle der Hoechst AG Frankfurt/Main sehr herzlich gedankt. Der Dank gilt insbesondere den Herren Professor Dr. K. Weissermel, Dr. M. Schorr, Dr. H. Rolly, Dr. W. Dittmar und Dr. G. Seidl.

3. Über ein methylsubstituiertes Triarsa-diselenanoradamantan

Da die Röntgenstrukturanalyse von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsS})_3$ (5) ergab, daß der Adamantankäfig durch die sechs Heteroatome Arsen und Schwefel sehr stark aufgeweitet war (die Winkel an den Methylengruppen $[\text{C}-\text{C}(\text{H}_2)-\text{As}]$ betrugen ca. 124° !), war es interessant zu wissen, ob sich ein zu 4 und 5 homologes Selenadamantan ($\text{E} = \text{Se}$) (Abb. 4) überhaupt noch darstellen läßt, oder wie das Adamantangerüst einem noch stärkeren Aufweitungsbestreben ausweicht.

3.1. Die Darstellung von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Se}_2$

Setzt man $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ (1) in THF mit NaSeH [52] um, so erhält man entsprechend Gl. (5) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Se}_2$ (6).



Die Ausbeute für 6 liegt nur bei ca. 30 %, da 6 erst durch mehrmaliges Umkristallisieren rein erhalten wird. 6 ist gut löslich in CS_2 , weniger gut in THF und CH_2Cl_2 und schwerlöslich in Ethanol und Methanol. $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Se}_2$ ist im Einschlußrohr sublimierbar. Kürzlich wurde ein anderer Syntheseweg für 6 gefunden. $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (2) reagiert direkt mit elementarem Selen im Einschlußrohr bei ca. 90°C zu $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Se}_2$ (6) [Gl. (6)] [53].

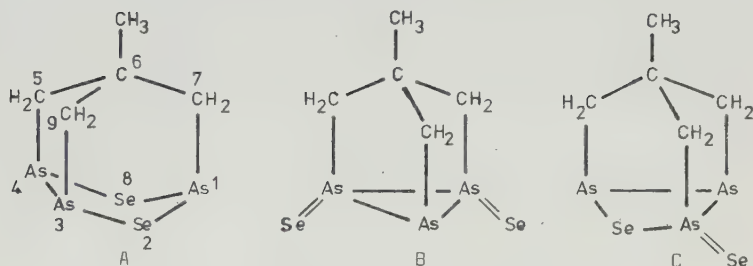
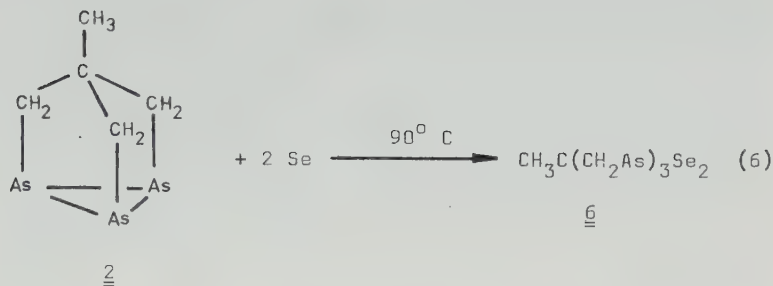


Abb. 8. Strukturvorschläge für $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Se}_2$ (6).

Für 6 kommen zwar die Strukturen A, B und C in Frage, jedoch erscheint aufgrund des Syntheseweges (5) die Struktur A als die wahrscheinlichere. Hierfür sprechen auch die bisherigen Daten einer momentan laufenden Röntgenstrukturanalyse.

3.2. Spektrometrische Untersuchungen

Das Massenspektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Se}_2$ (6) zeigt das Molekülion mit großer Intensität. Das weitere Fragmentierungsverhalten entspricht weitgehend dem von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsS})_3$

[29]. Die charakteristischen Fragmente im Massenspektrum von 6 sind in Tab. 6 zusammengefaßt.

Tab. 6. Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Se}_2$, Direkteinlaß 45°C , Quellentemp. 180°C .

Ion	m/e	rel. Int.
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Se}_2^+$	454	49.2
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Se}_2^+$	439	10.3
As_3Se_2^+	385	11.0
As_3Se^+	305	28.6
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}_2\text{Se}^+$	299	74.6
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	294	23.8
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	279	8.7
CH_2As_3^+	239	3.0
As_2Se^+	230	27.0
As_3^+	225	18.3
AsSe^+	155	63.5
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}^+$	144	25.4
$\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}^+$	129	39.7
$\text{C}_3\text{H}_4\text{As}^+$	115	4.0
$\text{C}_2\text{H}_2\text{As}^+$	101	12.6
CH_2As^+	89	12.6
As^+	75	2.1
C_5H_9^+	69	100.0

Selenfragmente bezogen auf ^{80}Se .

Das ^1H -NMR-Spektrum von 6 (Abb. 9) zeigt ein Singulett bei $\delta = 1.15$ ppm (innerer Standard TMS), welches der Methylgruppe zuzuordnen ist. Die Signale für die Methylenprotonen zeigen an, daß diese nicht mehr äquivalent sind. Man beobachtet ein Singulett bei $\delta = 1.80$ ppm, das aufgrund der Integrationsverhältnisse (2H) nur einer CH_2 -Gruppe zuzuordnen ist. Weiterhin findet sich eine Signalgruppe entsprechend 4H eines AB-Systems; die chemischen Verschiebungen betragen $\delta_A = 2.15$ ppm, $\delta_B = 1.84$ ppm. Die geminale Kopplungskonstante beträgt $J_{\text{gem}} = 12$ Hz. Die-

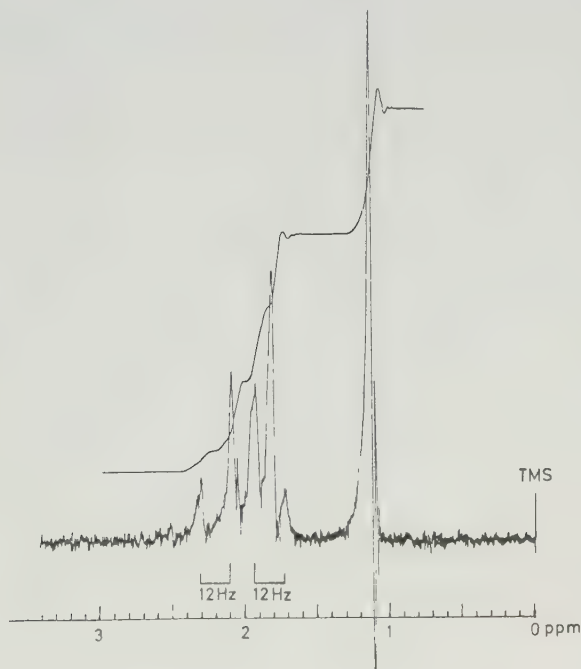


Abb. 9. ^1H -NMR-Spektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Se}_2$ (6) in CS_2 .

se Größe der geminalen Kopplungskonstanten ist charakteristisch für CH_2 -Gruppen in Fünfringsystemen [54]. Insgesamt entspricht das ^1H -NMR-Spektrum einem Molekül der Punktgruppe C_s .

Das $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 6 (in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CS}_2$) zeigt drei scharfe Singulets bei $\delta = 44.35$ ppm, $\delta = 37.70$ ppm und $\delta = 36.80$ ppm, die den beiden äquivalenten Methylenkohlenstoffatomen (C5 und C9) bzw. dem Methylen-C-Atom (C7) (Abb. 8 A) zugeordnet werden können. Ein Signal für das quartäre C-Atom konnte nicht beobachtet werden.

Da sich in den Schwingungsspektren keine eindeutigen Hinweise für das Vorliegen von $\nu(\text{As}=\text{Se})$ -Valenzschwingungen finden [55], wird der Struktur A gegenüber B und C der Vorzug (Abb. 8) gegeben und 6 als 6-Methyl-1.3.4-triarsa-2.8-diselelena-tricyclo[3.3.1.0^{3,4}]-nonan angesprochen.

Die charakteristischen IR- und Ramanbanden von 6 sind in Tab. 7 zusammengestellt. Zum Vergleich und als Zuordnungshilfe werden die IR- und Ramanspektren von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsS})_3$ (5) mit-herangezogen [29]. Die Zuordnung der Banden zum $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3$ -Gerüst erfolgte in Anlehnung an eine Arbeit von Hildbrand und Kaufmann [39]. Während das $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3$ -Gerüst in 5 C_{3v} -Symmetrie besitzt, zeigen die Schwingungsspektren von 6 eindeutig, daß diese Symmetrie nach C_s erniedrigt ist. Dementsprechend spalten gegenüber den Schwingungsspektren von 5 [29] alle E-Banden in zwei Komponenten ($\text{A}' + \text{A}''$) auf.

Tab. 7. Charakteristische Schwingungsbanden (cm^{-1}) von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Se}_2$ (6).

Zuordnung	IR/FIR ^{a)}	Raman ^{b)}
$\nu(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_2)$	2935 s	2944 s-m
	2900 s	2903 s-m
		2886 s
	2875 s	2879 s
		2864 s
	2845 s	2849 s-m
$\delta(\text{CH}_3)$ A' + A''	1443 s	1442 s-m
	1435 s	1435 s
$\delta(\text{CH}_2)$ A'	1410 s	1407 s
$\delta(\text{CH}_2)$ A' + A''	1386 s	1386 Sch
	1379 s	1375 s-m
$\delta(\text{CH}_3)$ A'	1358 ss	1359 s
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}_2)$ A' + A''	1265 ss	1269 s-m
	1239 ss	1239 s-m
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}_3)$ A' + A''	1188 s	1187 ss
	1177 s	1174 s
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H})$ A''		1110 ss
$\nu(\text{CC})$ A' + A''	1102 ss	1101 ss
	1061 s	1067 s
$\nu(\text{CC})$ A'		1023 s-m
$\nu(\text{CC})$ A'	935 ss	941 s
$\delta(\text{As}-\text{C}-\text{H})$ 2A' + 2A''	822 s-m	825 s
	797 s-m	801 s
	770 s	774 s-m
	736 s	739 s

Fortsetzung von Tab. 7.

Zuordnung	IR/FIR ^{a)}	Raman ^{b)}
Käfigpulsation (ν_1) ^{c)}	662 ss	663 m
$\nu(\text{As-C})$ $2A' + A''$	615 s	615 ss
		525 s, br
		418 s
$\nu(\text{As}_3\text{Se}_2)$ -Ring?	386 s	393 s-m
	343 s-m	
$\nu(\text{As}_3\text{Se}_2)$ -Ring	273 m	273 s-m
Käfigpulsation (ν_2) ^{c)}	256 m-st	261 sst
$\delta(\text{CH}_2\text{-C-CH}_2)$ $A' + A''$		243 s-m
	236 m-st	237 s-m
$\nu(\text{As}_3\text{Se}_2)$ -Ring	224 m	227 m-st
		165 s-m
	145 m-st	147 s-m
$\delta(\text{As}_3\text{Se}_2)$ -Ring	115 st	119 m
	99 s	101 s-m
	66 st	67 s-m

Abkürzungen siehe Tab. 4.

a) $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ Substanz in KBr verpreßt, unter 400 cm^{-1} Polyethylenpreßling.

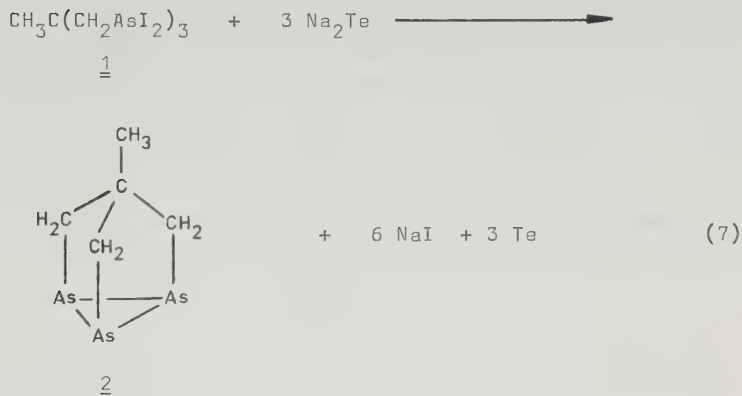
b) Reine Festsubstanz.

c) Die Käfigpulsationsschwingungen ν_1 und ν_2 sind mit den entsprechenden A_1 -Pulsationsschwingungen ν_1 und ν_2 des As_4O_6 [40] zu korrelieren.

4. Versuche zur Darstellung von arsen- und tellurhaltigen Adamantanen und Noradamantanen

4.1. Die Reaktion von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ mit Na_2Te

Bringt man $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ (1) in THF mit Na_2Te [56] zur Reaktion, so läßt sich kein Produkt ähnlich dem von 5 und 6 isolieren. Vielmehr bildet sich entsprechend Gl. (7) das Cyclotriarsan 2.



Ebenso ließ sich 2 mit elementarem Tellur (Molverhältnis 1:3) im Einschlußrohr bei ca. 150° C nicht zur Reaktion bringen. Es wurden lediglich wieder die Ausgangsprodukte isoliert. Das durch Reaktion (7) gebildete 2 ist mit dem früher auf anderem Wege dargestellten [31, 32] und durch Röntgenstrukturanalyse gesichertem 2 identisch, wie Elementaranalyse, Massen- und IR-Spektrum beweisen.

II. KAPITEL

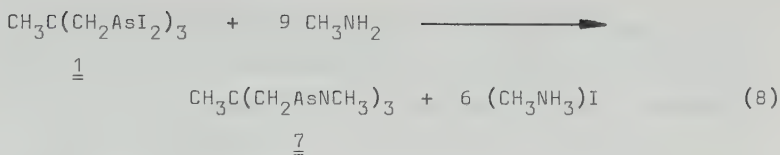
N-substituierte Triarsa-triaza-adamantane

1. Einleitung

Durch Aminolyse von AsCl_3 mit RNH_2 ($\text{R} = \text{CH}_3$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$) erhielten H. Nöth et al. [57] 1964 die ersten Alkylaminoarsane $\text{As}_4(\text{NR})_6$ mit Adamantanstruktur. Ebenso konnte D. Hass [58, 59] AsI_3 mit Anilin über die Zwischenstufe des $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NAsI})_4$ zu einem adamantanstrukturierten Aminarsan $\text{As}_4(\text{NC}_6\text{H}_5)_6$ umsetzen. Das zwei Arsenatome in der Molekel enthaltende $\text{H}_2\text{C}(\text{AsCl}_2)_2$ reagiert mit Heptamethyldisilazan [11] zu $\text{As}_4(\text{CH}_2)_2(\text{NCH}_3)_4$, bzw. allgemein mit Aminen zu "Organo"aminoarsanen mit Adamantanstruktur $\text{As}_4(\text{CH}_2)_2(\text{NR})_4$ [60]. Von dem trifunktionellen Organoarsenhalogenid 1 leiten sich die nachfolgend beschriebenen Triarsa-triazaadamantane ab [29, 61].

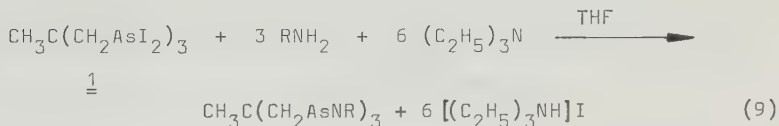
2. Präparative Ergebnisse

Methylamin reagiert mit $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ in THF gemäß Gl. (8) zu 2.4.7.9-Tetramethyl-1.3.5-triarsa-2.4.9-triazaadamantan (7). Die Ausbeute beträgt ca. 70 %.



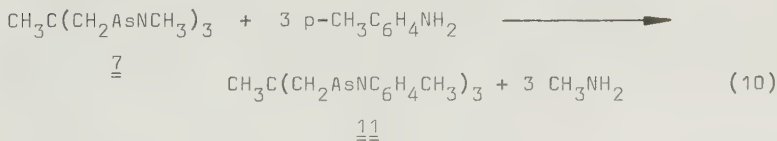
Die monomere Struktur der sublimierbaren Verbindung 7 folgt aus osmometr. Molmassenbestimmungen in THF.

Bei dem Versuch 1 mit Anilin zur Reaktion zu bringen, bildeten sich bisher nicht weiter untersuchte Additionsprodukte, nicht jedoch aber die erwartete Verbindung $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_5)_3$. Erst durch Zusatz der Hilfsbase Triethylamin läuft die Reaktion glatt entsprechend Gl. (9) ab. Ebenso wurden auch die anderen Umsetzungen mit Triethylamin als Hilfsbase durchgeführt.



Verb.	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>
R	i-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	p-CH ₃ C ₆ H ₄

Die Ausbeuten für 8 - 11 liegen zwischen 50 und 70 %. 11 kann auch durch Umaminierung von 7 mit p-Toluidin dargestellt werden [Gl. (10)].



$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_3\text{H}_7)_3$ (8) wird zur Reinigung destilliert, kristallisiert dann jedoch bei Raumtemperatur als farbloser Festkörper aus. $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_4\text{H}_9)_3$ (9) liegt nach Destillation als farbloses hochviskoses Öl vor. $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ (11) bildet bei der Sublimation im Einschlußrohr oder nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Ether feine dünne weiße Nadeln, die sich in CH_2Cl_2 , CHCl_3 , THF und CS_2 gut lösen. Das Adamantan $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_5)_3$ (10) stellt in seinem Verhalten eine Besonderheit dar. Der relativ hohe Schmelzpunkt von 308°C und die schlechte Löslichkeit in fast allen gängigen organischen Lösungsmitteln erinnern an die verwandte Schwefelverbindung $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsS})_3$ [29].

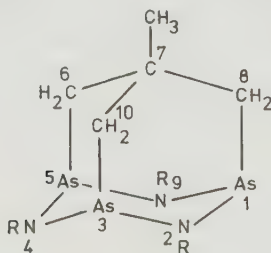
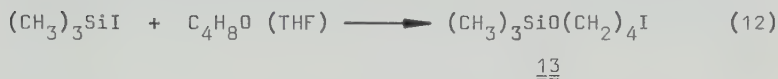
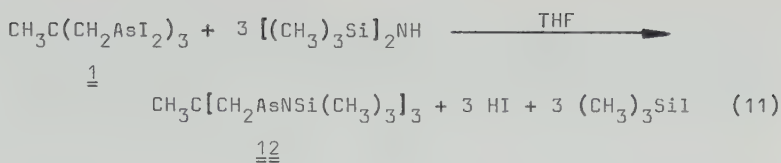
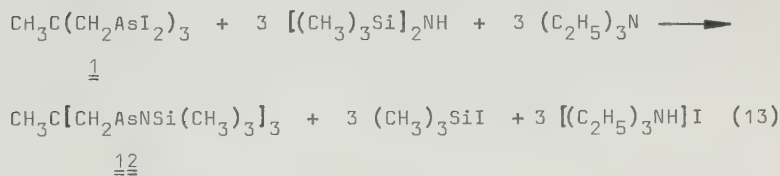


Abb. 10. Schematische Struktur der Heteroadamantane 7 - 12.

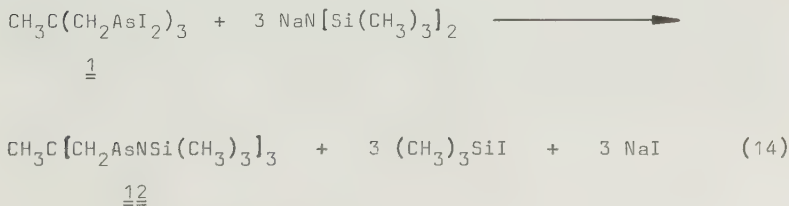
Bemerkenswert erscheint die Umsetzung von 1 mit Bis(trimethylsilyl)amin, die vorwiegend entsprechend den Gln. (11) und (12) abläuft.



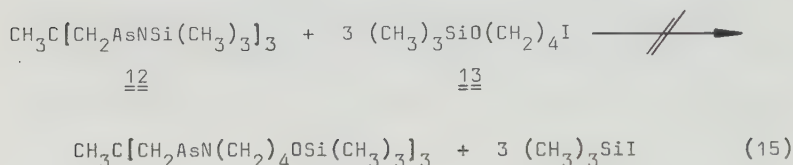
Die gemäß (11) gebildeten 3 mol HI reagieren zum größten Teil wieder mit 12 und führen zu Spaltprodukten, die nicht näher untersucht wurden. 12 ist daher nur in spektroskopischen Mengen isolierbar. Das ebenfalls nach Gl. (11) entstehende Trimethyliodsilan reagiert nahezu quantitativ mit dem Lösungsmittel THF zu 1-Trimethylsiloxi-4-iod-butan (13) [62]. Man erhält 12 in guten Ausbeuten, wenn man die Reaktion in Gegenwart von Triethylamin durchführt und so den entstehenden Iodwasserstoff als Ammoniumsalz abfängt [Gl. (13)].



Noch einfacher ist 12 durch Umsetzung von 1 mit Natrium-bis-(trimethylsilyl)amid gemäß Gl. (14) zu erhalten.

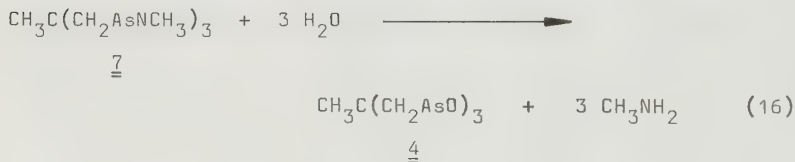


Auch bei diesen Reaktionen (13) und (14) reagiert das entstehende Trimethyliodsilan fast quantitativ mit dem Lösungsmittel THF zu 1-Trimethylsiloxi-4-iod-butan (13) [62]. 13 wird destillativ von 12 abgetrennt. Eine Reaktion von 12 mit 13 entsprechend Gl. (15) konnte auch nach 24 stündiger Reaktionszeit nicht beobachtet werden.



12 ist eine farblose, schlecht kristallisierende Verbindung, die durch Destillation gereinigt wird.

Alle Heteroadamantane (7 - 12) sind insgesamt sehr hydrolyseempfindlich. $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNCH}_3)_3$ (7) setzt sich mit H_2O , wie spektroskopisch bewiesen, quantitativ gemäß Gl. (16) um.

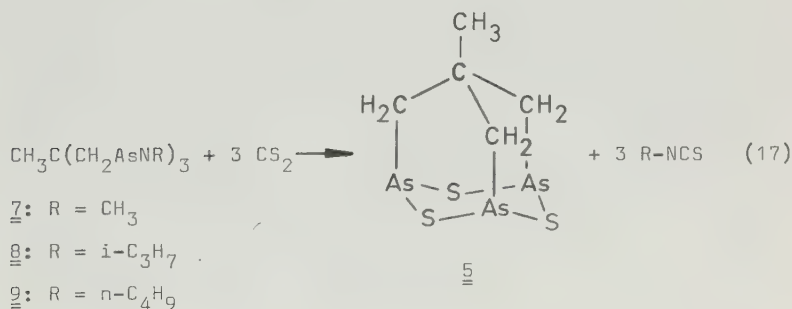


Die aliphatisch substituierten Triarsa-triaza-adamantane $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNR})_3$ [R = CH_3 (7), $i\text{-C}_3\text{H}_7$ (8), $n\text{-C}_4\text{H}_9$ (9)] reagieren mit CS_2 [58] zu der bereits früher [29] auf anderem Wege

dargestellten, durch Röntgenstrukturanalyse abgesicherten, Adamantanverbindung $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsS})_3$ (5) und den entsprechenden Alkylisothiocyanaten [Gl. (17)]

Die Alkylisothiocyanate wurden IR-spektroskopisch nachgewiesen. Das bei der Reaktion (17) entstandene 5 ist nach Umkristallisation aus heißem THF mit dem früher dargestellten 5, wie Massen-, IR- und Raman-Spektrum, aber auch die Elementaranalysen zeigen identisch.

Eine Reaktion der aromatisch substituierten Triarsa-triazaadamantane $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNR})_3$ [$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ (10), $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (11)] mit CS_2 konnte auch nach einstündigem Erhitzen in CS_2 unter Rückfluß nicht festgestellt werden.



3. Spektrometrische Untersuchungen

3.1. ^1H -NMR-Spektren

Die Daten der Protonenresonanzspektren sind für die Verbindungen 7 - 12 in Tab. 8 zusammengefaßt (innerer Standard TMS). Die Signale der Methylgruppe bzw. der Methylengruppen des Organoarsengerüstes erscheinen bei allen Verbindungen als Singuletts mit fast gleicher chemischer Verschiebung: $\delta(\text{CH}_3) \approx 1 \text{ ppm}$; $\delta(\text{CH}_2\text{As}) \approx 1.8 \text{ ppm}$ (Vgl. Tab. 3, 4) Daraus folgt, das die Heteroadamantangerüste von 7 - 12 strukturell dem von 4 weitgehend entsprechen. Das Signal für das Proton des Isopropylrestes von 8 wird durch die benachbarten Methylgruppen zu einem Septett aufgespalten: $\delta = 3.38$ (sept, $\underline{J} = 7.5 \text{ Hz}$; $\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$); die Resonanz der Methylgruppen des Isopropylrestes erscheint als Dublett bei $\delta = 1.06$ (d, $\underline{J} = 7.5 \text{ Hz}$; CH_3-CH). Die (CH_2N) -Protonen von 9 bewirken ein Triplett bei $\delta = 3.22$ (t, $\underline{J} = 7.5 \text{ Hz}$; NCH_2-CH_2). Wegen zu geringer Auflösung konnten die $(-\text{CH}_2-)$ - und die (CH_3) -Signale der Butylgruppen von 9 nur annähernd zugeordnet werden. Jedoch entspricht die Gesamtintegration in diesem Teilbereich voll den erwarteten Werten. Für $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_5)_3$ (10) (Lösungsmittel CS_2) erscheinen die Signale des Organoarsengerüstes bei: $\delta(\text{CH}_3) = 1.43$; $\delta(\text{CH}_2\text{As}) = 2.43 \text{ ppm}$. Diese auffällige Tieffeldverschiebung gegenüber den anderen Verbindungen scheint ein Lösungsmittелеffekt zu sein. Denn wird $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ (11) auch in CS_2 vermessen, so erscheinen die Resonanzen bei $\delta(\text{CH}_3) = 1.39$; $\delta(\text{CH}_2\text{As}) = 2.24$ und $\delta(\text{CH}_3\text{aromat}) = 2.29 \text{ ppm}$. Bei 11 ist bemerkenswert,

Tab. 8. ^1H -NMR-Signale der Heteroadamantane
 $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNR})_3$ (ppm).

Verbindung:	<u>7</u> ^{a)}	<u>8</u> ^{a)}	<u>9</u> ^{a)}
Solvens:	$\text{d}_8\text{-THF}$	CD_2Cl_2	CD_2Cl_2
$\delta(\text{CH}_3\text{C}\equiv)$	1.18 s (3H)	0.92 s (3H)	1.02 s (3H)
$\delta(\text{C-CH}_2\text{As})$	2.03 s (6H)	1.70 s (6H)	1.85 s (6H)
$\delta(\text{NCH})$	3.40 s (9H)	3.38 sept (3H)	3.22 t (6H)
$\delta(-\text{CH}_2-)$			1.30 mc
$\delta(\text{CH}_3-)$			0.75 mc
$\delta[(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv]$		1.06 d (18H)	

a) 7: R = CH_3 , 8: R = i- C_3H_7 , 9: R = n- C_4H_9

Fortsetzung von Tab. 8.

Verbindung:	<u>10</u> ^{a)}	<u>11</u> ^{a)}	<u>12</u> ^{a)}
Solvens:	CS_2	CD_2Cl_2	CD_2Cl_2
$\delta(\text{CH}_3\text{C}\equiv)$	1.43 s (3H)	1.28 s (3H)	1.07 s (3H)
$\delta(\text{C-CH}_2\text{As})$	2.43 s (6H)	2.10 s (6H)	1.80 s (6H)
$\delta(\text{CH})_{\text{aromat}}$	7.05 m (15H)	6.93 ^{b)} (12H)	
$\delta(\text{CH}_3\text{-aromat})$		2.16 s (9H)	
$\delta(\text{CH}_3\text{Si})$			0.21 s (27H)

a) 10: R = C_6H_5 , 11: R = p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, 12: R = $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

b) AA'BB'-Signal

daß der Methylrest am Aromaten ebenfalls eine lösungsmit-
telabhängige chemische Verschiebung zeigt; die Methylen-
protonen des Organoarsengerüstes und die Methyl-aromaten-
protonen zeigen in CDCl_3 nur ein Signal bei $\delta = 2.35$ ppm.
In CD_2Cl_2 rücken die beiden Signale wieder auseinander
(Tab. 8) und in d_8 -THF werden die folgenden Signallagen be-
obachtet: $\delta(\text{CH}_2\text{As}) = 2.01$; $\delta(\text{CH}_3\text{aromat}) = 2.29$ ppm. Im ^1H -
NMR-Spektrum von 12 finden sich nur drei Singulettts ent-
sprechend: $\delta(\text{CH}_3\text{Si}) = 0.21$; $\delta(\text{CH}_3) = 1.07$; $\delta(\text{CH}_2\text{As}) = 1.80$
ppm. Die Integrationswerte für alle Verbindungen entsprechen
den erwarteten Werten.

3.2. ^{13}C -NMR-Spektren

Die Daten der ^{13}C -NMR-Spektren für die Verbindungen 8,
9, 11 und 12 finden sich in Tab. 9. Die Zuordnungen erfolg-
ten mit Hilfe der entsprechenden ^{13}C - ^1H -gekoppelten Spek-
tren. Die chemischen Verschiebungen für die Kohlenstoffato-
me des Organo-Gerüstes, Methyl-(C1), Methylen-(C3) und quar-
täres C-Atom (C2), erweisen sich als relativ lagekonstant
und sind direkt mit denen für $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ (4) vergleich-
bar (vgl. auch ^1H -NMR-Spektren). Daher dürften die Triarsa-
triaz-aadamantane 7 - 12 strukturell ähnlich dem Triarsa-
trioxa-adamantan 4 sein.

Für $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_5)_3$ (10) konnte wegen der schlechten
Lösungseigenschaften kein ^{13}C -NMR-Spektrum erhalten werden.

Tab. 9. $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR Spektren der Heteroadamantane 8, 9, 11 und 12^a.

Verbindung b)		Zuordnung und chemische Verschiebung (δ) in ppm rel. TMS							
		C1	C2	C3	C4	C5			
<u>1</u> <u>2</u> <u>3</u> $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{AsNCH}(\text{CH}_3)_2]_3$									
		41.28	24.39	41.28	55.84	26.34			
		(q 130)	(s)	(t 127)	(d 125)	(q 127)			
<u>1</u> <u>2</u> <u>3</u> $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$									
		41.70	21.50	40.53	55.53	36.14	19.48	16.95	
		(q 127)	(s)	(t 125)	(t 132)	(t 125)	(t 130)	(q 122)	
<u>1</u> <u>2</u> <u>3</u> $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsN}[\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]_3)_3$									
		40.10	20.55	41.85	150.28	129.49	124.44	131.25	20.55
		(q 123)	(s)	(t 128)	(s)	(d 162)	(d 162)	(s)	(q 128)
<u>1</u> <u>2</u> <u>3</u> $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{AsNsi}(\text{CH}_3)_3]_3$									
		41.16	20.12	39.24	2.27				

a) Kopplungskonstanten (J_{CH}) in Klammernb) Solvens: 8 in CCl_3 , 9 in CO_2Cl_2 , 11 in CCl_3 und 12 in CCl_3

3.3. Massenspektren

Die charakteristischen Fragmente in den Massenspektren der Verbindungen 7 - 12 sind in den Tabellen 10 bis 15 zusammengestellt. Alle Verbindungen können durch ihr Molekülion eindeutig identifiziert werden. Das Fragmentierungsverhalten von 8 - 12 entspricht weitgehend dem von 2.4.7.9-Tetramethyl-1.3.5-triarsa-2.4.9-triaza-adamantan (7) [29] (Abb. 11). Charakteristisch ist die Abspaltung der Methylgruppe ($M^+ - CH_3$), wobei das Adamantylkation mit meist sehr großer Intensität entsteht [63], sowie die Eliminierung des Kohlenstoffgerüsts (C_5H_9), ($M^+ - C_5H_9$). Ebenso erfolgt die sukzessive Abstraktion von RN (R = i- C_3H_7 , n- C_4H_9 , C_6H_5 , $CH_3C_6H_4$, $(CH_3)_3Si$) zum Cyclotriarsankation $CH_3C(CH_2As)_3^+$ bzw. $C(CH_2As)_3^+$. Bemerkenswert bei 9 ist die Abspaltung eines Propylrestes ($M^+ - C_3H_7$) und anschließender Kohlenstoffeliminierung, wobei das Ion 452 entsteht. Diese Beobachtung steht im Einklang mit anderen Literaturergebnissen [60]. Das Massenspektrum von 8 ist begleitet von der Abspaltung ganzer Serien, die nicht in Tab. 11 mit aufgenommen wurden. So erfolgen die Eliminierungen von C_3H_4 (40), C_3H_5 (41), C_3H_6 (42), und C_3H_7 (43), aus denen Ionen 465 (M^+), 450, 408, 393, 339, 336, 333, und 282.

Tab. 10. Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNCH}_3)_3$ (7), Direkteinlaß 25°C , Quellentemp. 140°C .

Ion	m/e	rel. Int
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNCH}_3)_3^+$	381	36.0
$\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNCH}_3)_3^+$	366	15.7
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NCH}_3)_2^+$	352	8.0
$\text{C}(\text{CH}_2\text{AsN})_3(\text{CH}_3)_2^+$	351	3.5
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NCH}_3)_2^+$	337	4.0
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NCH}_3)^+$	323	3.8
$(\text{AsNCH}_3)_3^+$	312	5.0
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NCH}_3)^+$	308	1.0
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	294	1.1
$\text{As}_3(\text{NCH}_3)_2^+$	283	35.8
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}_2(\text{NCH}_3)_2^+$	277	42.5
$\text{As}_3\text{N}_2(\text{CH}_3)^+$	268	2.0
$\text{As}_3\text{N}(\text{CH}_3)^+$	254	3.5
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}_2(\text{NCH}_3)^+$	248	14.0
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}_2(\text{CH}_3)^+$	234	15.0
As_3^+	225	4.5
$\text{As}_2(\text{NCH}_3)_2^+$	208	9.8
$\text{As}_2(\text{CH}_3)_2^+$	180	11.0
$\text{As}_2(\text{NCH}_3)^+$	179	12.0
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{AsN}^+$	158	35.0
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{NCH}_3)_3^+$	156	9.5
As_2^+	150	2.5
AsNCH_3^+	104	100.0
C_5H_9^+	69	10.5

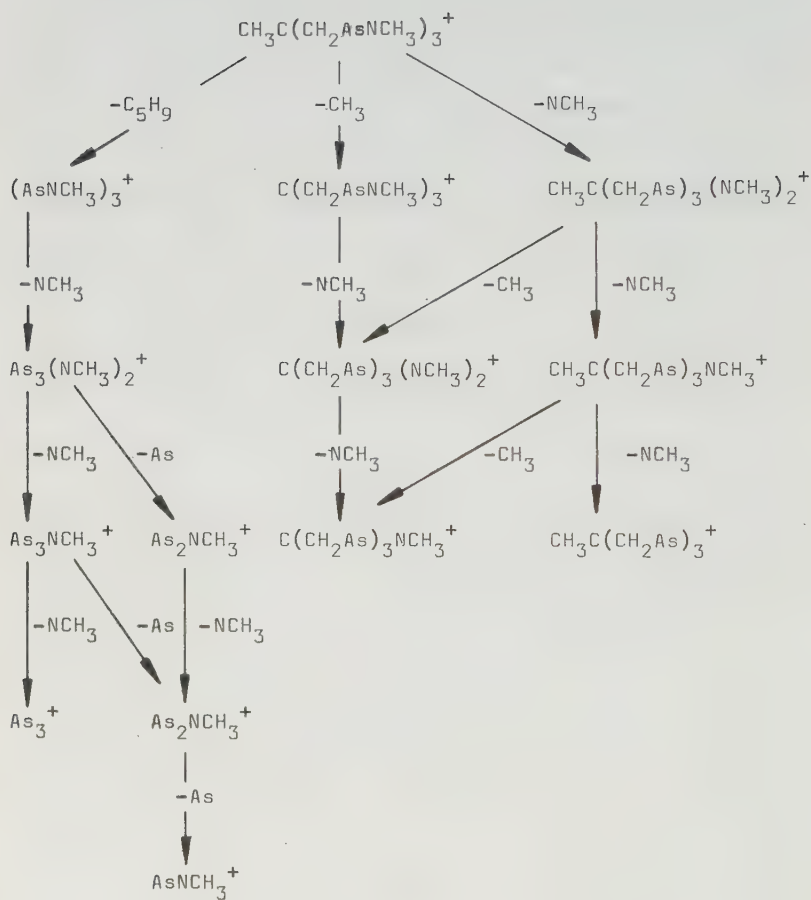


Abb. 11. Fragmentierungsschema von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNCH}_3)_3^+$ (7).

Tab. 11. Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{AsNC}_3\text{H}_7)_2]_3$ (8) Direkteinlaß 25°C , Quellentemp. 220°C .

Ion	m/e	rel. Int.
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_3\text{H}_7)_3^+$	465	27.5
$\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_3\text{H}_7)_3^+$	450	100.0
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NC}_3\text{H}_7)_2^+$	408	3.8
$(\text{AsNC}_3\text{H}_7)_3^+$	396	1
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NC}_3\text{H}_7)_2^+$	393	38.8
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NC}_3\text{H}_7)^+$	351	10.0
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}_2\text{N}_2\text{C}_7\text{H}_{17}^+$	348	2.5
$\text{As}_3(\text{NC}_3\text{H}_7)_2^+$	339	15.0
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NC}_3\text{H}_7)^+$	336	11.3
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3(\text{AsNC}_3\text{H}_7)_2^+$	333	10.0
$\text{C}(\text{CH}_2)_3(\text{AsNC}_3\text{H}_7)_2^+$	318	1.9
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NCH}_3)^+$	308	2.5
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	294	1.9
$\text{As}_3(\text{NC}_3\text{H}_7)^+$	282	3.8
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	279	1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}_2(\text{NC}_3\text{H}_7)^+$	276	10.3
$(\text{AsNC}_3\text{H}_7)_2^+$	264	8.9
$\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}_2\text{NC}_3\text{H}_7(\text{H})^+$	262	3.1
CH_2As_3^+	239	1
As_3^+	225	12.5
$\text{As}_2(\text{NC}_3\text{H}_7)^+$	207	6.8
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}(\text{NC}_3\text{H}_7)^+$	201	1

Fortsetzung von Tab. 11.

Ion	m/e	rel. Int.
$\text{As}(\text{NC}_3\text{H}_7)_2^+$	189	3.5
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{AsN}^+$	158	4.4
As_2^+	150	3.0
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}^+$	144	8.8
$\text{C}_3\text{H}_7\text{NAs}^+$	132	38.8
$\text{As}(\text{CH}_3)^+$	90	41.3
C_5H_9^+	69	7.5

Tab. 12. Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_4\text{H}_9)_3$ (9), Direkteinlaß 25°C , Quellentemp. 200°C .

Ion	m/e	rel. Int.
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_4\text{H}_9)_3^+$	507	13.0
$\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_4\text{H}_9)_3^+$	492	3.3
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsN})_3(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{CH}_2^+$	464	88.9
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NC}_4\text{H}_9)_2\text{NH}_2^+$	452	10.0
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NC}_4\text{H}_9)_2^+$	436	17.8
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_2(\text{CH})\text{As}_3(\text{NC}_4\text{H}_9)_2^+$	435	15.6
$\text{C}_4\text{H}_5\text{As}_3\text{N}_3(\text{C}_4\text{H}_9)_2^+$	434	20.0
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NC}_4\text{H}_9)_2^+$	421	1.7
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NC}_4\text{H}_9)(\text{NCH}_3)\text{N}^+$	408	100.0
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NC}_4\text{H}_9)(\text{NCH}_2)^+$	393	84.4
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NC}_4\text{H}_9)(\text{NH}_3)^+$	382	18.9

Fortsetzung von Tab. 12.

Ion	m/e	rel. Int.
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NC}_4\text{H}_9)(\text{NH}_2)^+$	381	5.5
$\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNCH}_3)_3^+$	366	11.1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NC}_4\text{H}_9)^+$	365	8.5
$\text{As}_2(\text{NC}_4\text{H}_9)_3^+$	363	12.2
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{NCH}_3\text{NH}_2^+$	353	44.4
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NC}_4\text{H}_9)^+$	350	1.3
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNH})_3\text{H}^+$	340	15.6
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NCH}_3)\text{NH}^+$	338	31.1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NCH}_3)^+$	323	11.0
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NCH}_3)^+$	308	7.8
$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	294	6.9
As_3^+	225	29.3
$\text{C}_5\text{H}_9\text{AsN}^+$	158	4.5
$\text{C}_4\text{H}_9\text{NAs}^+$	146	44.4
$\text{C}_5\text{H}_9\text{As}^+$	144	14.4
$\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}^+$	129	24.5
CH_3NAs^+	104	12.2
$\text{As}(\text{CH}_3)^+$	90	40.0
$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}^+$	71	84.4
C_5H_9^+	69	20.5

Tab. 13. Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_5)_3$ (10), Direkteinlaß 130°C , Quellentemp. 220°C .

Ion	m/e	rel. Int.
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_5)_3^+$	567	88.6
$\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_5)_3^+$	552	52.7
$(\text{AsNC}_6\text{H}_5)_3^+$	498	17.3
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}_2(\text{NC}_6\text{H}_5)_3^+$	492	1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NC}_6\text{H}_5)_2^+$	476	6.8
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_2(\text{CH})\text{As}_3(\text{NC}_5\text{H}_5)_2^+$	475	17.7
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NC}_6\text{H}_5)_2^+$	461	4.5
$\text{As}_3(\text{NC}_6\text{H}_5)_2^+$	407	23.6
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3(\text{AsNC}_6\text{H}_5)_2^+$	401	35.5
$\text{C}(\text{CH}_2)_3(\text{AsNC}_6\text{H}_5)_2^+$	386	1.9
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{NC}_6\text{H}_5)^+$	385	2.3
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5)_3^+$	345	5.0
$(\text{AsNC}_6\text{H}_5)_2^+$	332	11.8
$\text{As}_3(\text{NC}_6\text{H}_5)^+$	316	2.1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}_2(\text{NC}_6\text{H}_5)^+$	310	26.4
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	294	7.7
$\text{CH}_3(\text{As})_2(\text{NC}_6\text{H}_5)^+$	256	7.7
$\text{As}_2(\text{NC}_6\text{H}_5)^+$	241	6.8
As_3^+	225	3.6
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NAs}^+$	166	100.0
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}^+$	144	9.1
$\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}^+$	129	4.0

Fortsetzung von Tab. 13.

Ion	m/e	rel. Int.
$C_6H_5N^+$	91	2.7
$C_6H_5^+$	77	7.3
$C_5H_9^+$	69	2.8

Tab. 14. Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von $CH_3C(CH_2AsNC_6H_4CH_3)_3$ (11), Direkteinlaß $25^\circ C$, Quellentemp. $220^\circ C$.

Ion	m/e	rel. Int.
$CH_3C(CH_2AsNC_6H_4CH_3)_3^+$	609	84.0
$C(CH_2AsNC_6H_4CH_3)_3^+$	594	32.5
$(AsNC_6H_4CH_3)_3^+$	540	8.9
$CH_3(CH_2As)_3(NC_6H_4CH_3)_2^+$	504	16.0
$C_5H_8As_3(NC_6H_4CH_3)_2^+$	503	21.6
$C(CH_2As)_3(NC_6H_4CH_3)_2^+$	489	4.5
$As_3(NC_6H_4CH_3)_2^+$	435	23.5
$CH_3C(CH_2)_3(AsNC_6H_4CH_3)_2^+$	429	29.0
$CH_3C(CH_2)_3As_2(NC_6H_4CH_3)C_6H_4CH_3^+$	415	3.8
$CH_3C(CH_2As)_3(NC_6H_4CH_3)^+$	399	4.5
$(AsNC_6H_4CH_3)_2^+$	360	6.2
$CH_3C(CH_2)_3As_2(NC_6H_4CH_3)^+$	324	24.8
$C(CH_2)_3As_2(NC_6H_4CH_3)^+$	309	3.8
$CH_3C(CH_2As)_3^+$	294	2.5
$As(NC_6H_4CH_3)_2^+$	285	9.5

Fortsetzung von Tab. 14.

Ion	m/e	rel. Int.
$(\text{AsN})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)^+$	269	14.0
$\text{As}_2(\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)^+$	255	1.2
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{AsNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3^+$	249	1
$\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{AsNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3^+$	234	57.0
As_3^+	225	5.0
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NAs}^+$	180	100.0
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{AsN}^+$	158	7.6
$\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}^+$	129	14.0
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}^+$	106	34.2
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}^+$	105	43.8
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4^+$	91	12.2
AsN^+	89	6.5
C_5H_9^+	69	4.8

Tab. 15. Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{AsNSi}(\text{CH}_3)_3]_3$ (12), Direkteinlaß 25°C , Quellentemp. 220°C .

Ion	m/e	rel. Int.
$\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{AsNSi}(\text{CH}_3)_3]_3^+$	555	6.0
$\text{C}[\text{CH}_2\text{AsNSi}(\text{CH}_3)_3]_3^+$	540	85.5
$[\text{AsNSi}(\text{CH}_3)_3]_3^+$	486	5.0
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3[\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]_2^+$	468	30.5
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3[\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]_2^+$	453	71.0
$\text{As}_3[\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]_2^+$	399	38.5

Fortsetzung von Tab. 15.

Ion	m/e	rel. Int.
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3[\text{AsNSi}(\text{CH}_3)_3]_2^+$	393	7.1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3[\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]^+$	381	4.0
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2^+$	337	3.1
$[\text{AsNSi}(\text{CH}_3)_3]_2^+$	324	2.7
$\text{As}_3[\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]^+$	312	2.0
$\text{C}_4\text{H}_7\text{As}_3\text{Si}^+$	308	10.3
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}_2[\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]^+$	306	13.2
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	294	3.2
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2^+$	277	4.8
$\text{As}_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3^+$	237	4.2
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3[\text{AsNSi}(\text{CH}_3)_3]^+$	231	11.0
As_3^+	225	4.0
$\text{As}_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_2^+$	222	11.8
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}_2^+$	219	12.1
$\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{AsNSi}(\text{CH}_3)_3^+$	216	12.2
$(\text{CH}_3)_3\text{SiNAs}^+$	162	100.0
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}^+$	144	21.5
$\text{C}_5\text{H}_8\text{As}^+$	143	29.8
$(\text{CH}_3)_3\text{SiNAs}^+$	132	49.2
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2\text{N}^+$	130	97.0
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{NH}^+$	116	35.0
$(\text{CH}_3)_2\text{As}^+$	105	18.8
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}_2\text{N}^+$	100	7.2
$(\text{CH}_3)_3\text{As}^+$	90	31.2
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$	73	99.0
C_5H_9^+	69	94.5

Si-Fragmentionen bezogen auf ^{28}Si .

3.4. Schwingungsspektren

Die IR- und Raman-Banden von 7 sind mit ihren Zuordnungen in Tab. 16 zusammengefaßt. Zum Vergleich und als Zuordnungshilfe dienten die IR- und Ramanspektren von 2 [38], sowie 4 und 5 (vgl. Tab. 4). Für 7 ist im Gegensatz zu $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ (4) und $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsS})_3$ (5) eine deutliche Erniedrigung der Molekülsymmetrie durch die N-gebundenen Methylgruppen zu erwarten. In Übereinstimmung hiermit beobachtet man für $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNCH}_3)_3$ (7) die Aufspaltung nahezu aller (As_3N_3) -Ringschwingungen (Tab. 16). Die Charakterisierung des $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3$ -Gerüsts erfolgte auch hier in Anlehnung an eine Arbeit von Hildbrand und Kaufmann [39]. Die Valenz- und Deformationsschwingungen der As_3E_3 -Ringe sind für 4 und 7 wegen der vergleichbaren Massen ($\text{E} = \text{O}, \text{N}$) nahezu im gleichen Bereich zu beobachten. Unterhalb 300 cm^{-1} treten insbesondere bei 7 Überlappungen von Bandengruppen auf, so daß die getroffenen Zuordnungen nur als versuchsweise Zuordnungen anzusehen sind. Die Schwingungen der N- CH_3 -Gruppen konnten durch Spektrenvergleich mit 4 und 5 im Bereich von $4000 - 800\text{ cm}^{-1}$ gut zugeordnet werden. Die beobachteten Bandenlagen entsprechen voll den Erwartungen [44].

Die charakteristischen Schwingungsbanden (cm^{-1}) von 8, 9 und 12 sind in Tab. 17 aufgeführt. Eine vollständige Zuordnung aller Banden ist bei diesen Verbindungen nicht möglich, da verschiedene Deformationsschwingungen der ali-

phatischen Gruppen in ihren Bereichen überlappen und mit den $\nu(\text{CC})$ überlagern. Erwartungsgemäß treten die $\nu(\text{CH})_{\text{aliph}}$ im Bereich von $2960 - 2855 \text{ cm}^{-1}$ mit großer Intensität auf. Durch Spektrenvergleich von 7, 8, 9 und 12 können lediglich wenige der $\delta(\text{CH}_2)$ -, $\delta(\text{CH}_3)$ - und $\nu(\text{CN})$ -Banden ausgesondert werden. Die sehr starken Banden im Spektrum von 12 bei 932 und 891 cm^{-1} sind, begründet durch Polarität und Lage, der $\nu(\text{SiN})$ -Schwingung zuzuordnen. Die IR- und Ramanbanden von 10 und 11 sind mit ihren Zuordnungen in Tab. 18 aufgeführt. Für die Bezeichnung der aromatischen Valenz- und Deformationsschwingungen wurde die Nomenklatur von H. D. Whiffen [64] benutzt.

Tab. 16. Charakteristische Schwingungsbanden (cm^{-1}) von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNCH}_3)_3$ (7).

Zuordnung	IR/FIR	Raman
$\nu(\text{CH}_3)$ und (CH_2)		2958 s
$(2A_1 + 3E)$	2950 Sch	2935 s-m
	2928 s	
	2898 s-m	2924 m
	2870 s-m	2909 m
	2845 s-m	2887 m
		2854 s
		2837 s
$\nu(\text{CH}_3)$ $[\text{NCH}_3]$	2775 s-m	2782 s-m
$\delta(\text{CH}_3)$ $[\text{NCH}_3]$	1460 s-m	1468 s
$\delta(\text{CH}_3)$ E	1435 m	1446 m
$\delta(\text{CH}_3)$ $[\text{NCH}_3]$		1425 s
$\delta(\text{CH}_2)$ A_1	1415 s-m	1412 s-m
$\delta(\text{CH}_2)$ E	1381 s-m	1393 m
$\delta(\text{CH}_3)$ A_1	1358 s	1362 s
$\delta(\text{C-C-H})$ A_1	1278 s-m	1286 s-m
$\delta(\text{C-C-H}_2)$ E	1260 s-m	1270 m
$\delta(\text{C-C-H}_3)$ E	1211 s-m	1212 s
$\delta(\text{H-C-N})$	1145 s-m	1148 ss
$\nu(\text{CC})$ E	1085 Sch	1094 s-m
	1065 Sch	
$\nu(\text{CN})$	1053 st	1070 s
		1056 ss
$\nu(\text{CC})$ A_1	1034 s-m	1040 Sch
$\nu(\text{CN})$	1019 s-m	
$\nu(\text{CC})$ A_1	943 s-m	1025 m
		955 s

Fortsetzung von Tab. 16.

Zuordnung	IR/FIR	Raman
$\delta(\text{As-C-H})$ E	823 m	832 s
$\delta(\text{As-C-H})$ E	787 m	796 s
$\nu(\text{As}_3\text{E}_3)$ -Ring	720 sst, br	751 s-m 733 s-m
Käfigpulsation (ν_1) ^{a)}		683 m
$\nu(\text{AsC})$ $A_1 + E$	523 s 490 s-m	516 ss 490 s
$\nu(\text{As}_3\text{E}_3)$ -Ring	452 s 430 m 418 m 401 s-m	452 m 432 s-m 420 m 398 s
Käfigpulsation (ν_2) ^{a)}	373 s-m	378 st
$\delta(\text{As}_3\text{E}_3)$ -Ring	304 m-st	309 m-st
$\delta(\text{CH}_2\text{-C-CH}_2)$ E	292 Sch 272 m]	285 m 278 m] 242 s
$\delta(\text{As}_3\text{E}_3)$ -Ring	214 m 194 m-st	205 m

Abkürzungen: siehe Tab. 4.

a) Die Käfigpulsationsschwingungen ν_1 und ν_2 sind mit den entsprechenden A_1 -Pulsationsschwingungen ν_1 und ν_2 des As_4O_6 [40] zu korrelieren.

Tab. 17. Charakteristische Schwingungsbanden (cm^{-1}) von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNR})_3$
 $[\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$ (9), $n\text{-C}_4\text{H}_9$ (9) und $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (12)].

Zuordnung	<u>9</u>		<u>12</u>	
	IR	IR	IR	Ra
$\delta(\text{CH}_2)$ und $\delta(\text{CH}_3)$	1465 m-st	1465 Sch		
	1458 m-st	1455 m		1450 m
	1111 m-st	1160 m-st		1170 s
$\nu(\text{CN})$	1078 sst	1128 sst		1120 s
$\nu(\text{SiN})$			932 sst	932 ss
			891 sst	893 s

Abkürzungen siehe Tab. 4.

Tab. 18. Charakteristische Schwingungsbanden (cm^{-1}) von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNR})_3$

Zuordnung	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_5)_3$ (10)		$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ (11)	
	IR/FIR ^{a)}	Raman ^{b)}	IR/FIR ^{a)}	Raman ^{b)}
$\nu(\text{CH})$ arom.	3065 ss	3059 Sch	3070 s	3051 s
	3042 s	3045 s-m, br	3040 Sch	3031 s
	3015 s		3020 s-m	
	2985 s		2990 s	
			2960 ss	
$\nu(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_2)$	2945 s-m	2942 s	2940 s-m	2943 s
	2910 s-m	2914 s-m	2915 s-m	2916 s-m
	2875 s-m	2880 s-m	2880 s-m	2884 s-m
	2850 s-m	2854 s	2858 s-m	2856 s
		834 s		
$\nu(\text{CC})$ arom. k	1601 s	1600 s	1605 m-st	1606 st
$\nu(\text{CC})$ arom. l	1583 m-st	1584 m-st	1569 s	1568 ss
	1570 Sch	1571 Sch		
	1558 Sch	1550 ss	1550 Sch	

Fortsetzung von Tab. 18.

Zuordnung	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_5)_3$ (10)		$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ (11)	
	IR/FIR ^{a)}	Raman ^{b)}	IR/FIR ^{a)}	Raman ^{b)}
$\nu(\text{CC})$ arom. m	1490 Sch 1480 m-st	1497 ss 1480 s	1500 st	1500 s
$\nu(\text{CC})$ arom. n	1452 s-m	1452 s	1447 m	1447 s
$\delta(\text{CH}_3)$ E	1445 s-m	1442 s		
$\delta(\text{CH}_2)$ A ₁	1438 s-m		1420 s-m	
$\delta(\text{CH}_2)$ E	1420 s-m		1390 s-m	1392 ss
	1390 s-m	1390 s, br	1378 s	1379 s-m
$\nu(\text{CC})$ arom. o		1323 ss	1302 ss	1307 s
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H})$ A ₁	1277 s-m	1278 s-m	1270 Sch	1273 s, br
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}_2)$ E	1268 m	1260 Sch	1264 m	
	1230 st, Sch	1234 m	1236 st, Sch	1240 m
X-sens q	1220 sst	1220 m	1218 sst	1222 m
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}_3)$ E	1203 m	1206 s-m	1203 m	1211 m-st
$\beta(\text{CH})$ a	1173 s-m	1175 s	1182 s-m	1180 m

Zuordnung	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_5)_3$ (<u>10</u>)		$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ (<u>11</u>)	
	IR/FIR ^{a)}	Raman ^{b)}	IR/FIR ^{a)}	Raman ^{b)}
$\beta(\text{CH})$ c	1150 s	1155 s	1176 s-m	
$\delta(\text{H}_3\text{C-aromat})$			1109 m	
$\nu(\text{CC})$ aliphatic. E	1095 m	1095 s	1090 m	1095 s
$\beta(\text{CH})$ d	1073 s-m	1075 ss		
$\beta(\text{CH})$ b	1022 s	1029 m	1035 s	1031 s
ring p	995 s	995 sst	1012 s	1017 ss
$\chi(\text{CH})$ h	958 s		954 s	
$\nu(\text{CC})$ aliphatic. A ₁	952 s		926 s	
$\chi(\text{CH})$ i	901 m			
X-sens r (CN)	870 m-st	871 s	870 m-st	875 s
$\delta(\text{As-C-H})$ E	818 sst	818 Sch	842 sst	848 ss
	824 Sch	825 m	822 s-m	
$\delta(\text{As-C-H})$ E	805 m-st	807 s	812 m	
$\chi(\text{CH})$ g	792 Sch	793 s	789 m	797 s-m

Fortsetzung von Tab. 18.

Zuordnung	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_5)_3$ (10)		$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ (11)	
	IR/FIR ^{a)}	Raman ^{b)}	IR/FIR ^{a)}	Raman ^{b)}
$\chi(\text{CH})$ g	780 Sch	784 ss	778 m	775 st ^{c)}
$\chi(\text{CH})$ f	740 m		766 m	
			750 s-m	
	708 s-m		733 s-m	
$\rho(\text{CC})$ v	691 m-st	673 s-m	702 m-st	
$\nu(\text{AsC})$			665 s	671 s
			655 s	
		616 m		
$\alpha(\text{CCC})$ s	605 m	604 m	640 s	641 s-m
X-sens t			535 m	537 s-m
	514 st		515 st	
$\nu(\text{As}_3\text{N}_3)$	438 m-st		445 m	
	415 m-st	417 m-st	418 m	415 m, br

Fortsetzung von Tab. 18.

Zuordnung	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_5)_3$ (10)		$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ (11)	
	IR/FIR ^{a)}	Raman ^{b)}	IR/FIR ^{a)}	Raman ^{b)}
$\rho(\text{CC})$ w	400 Sch		400 Sch	
$\nu(\text{As}_3\text{N}_3)$	384 st	368 s	372 s-m	357 s
$\delta(\text{As}_3\text{N}_3)$		295 sst	349 st	344 s
$\delta(\text{CH}_2\text{-C-CH}_2)$ E		271 m		294 sst
		259 m		265 m-st
$\delta(\text{As}_3\text{N}_3)$		243 m		229 s
		234 m-st		216 m

Abkürzungen siehe Tab. 4.

- a) $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ Substanz in KBr verpreßt, unter 400 cm^{-1} Polyethylenpreßling.
 b) Reine Festsubstanz.
 c) Möglicherweise auch $\nu(\text{As}_3\text{N}_3)$.

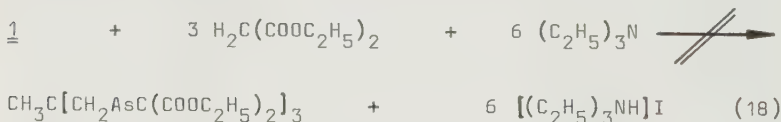
III. KAPITEL

C-substituierte Triarsa-noradamantane

Aufgrund der bisherigen Ergebnisse [29, 30, 61] lag es natürlich nah, das Reaktionsverhalten von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ (1) auch gegenüber CH-aciden Agentien, wie Malonestern und 1.3-Diketoverbindungen zu untersuchen [65]. Padberg und Bergerhoff [66] erhielten bei der Umsetzung von AsCl_3 mit Malonsäureestern Dichloro-diarsacyclobutane, während die Reaktion von primären Aminen mit AsCl_3 vorwiegend zu adamantanstrukturierten Produkten führte [57].

1. Präparative Ergebnisse

Setzt man Malonsäurediethylester mit $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ (1) im molaren Verhältnis 3:1 und Triethylamin als Hilfsbase um, so läßt sich wider Erwarten kein Produkt $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{AsC}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2]_3$ gemäß Gl. (18) isolieren.



Vielmehr erhält man in Ausbeuten von ca. 30 Proz. eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3[\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2]_2$ (14).

Der Reaktionsumsatz liegt gemessen an der Ammoniumsalzausbeute bei ca. 75 Prozent. 14 erweist sich aufgrund der Bestimmung der relativen Molmasse in CH_2Cl_2 , ebenso aber auch durch ein FD-Massenspektrum, als monomer. Die farblos-weißen Kristalle von 14 lösen sich gut in CH_2Cl_2 , CHCl_3 , Benzol, THF, Diethylether und sind unlöslich in Petrolether.

Wie es speziell zu dieser Verbindungsbildung kommt, konnte bisher nicht geklärt werden, da weitere von einander nicht trennbare Nebenprodukte entstehen.

Unter gleichen Bedingungen wie Malonsäurediethylester reagiert Malonsäuredimethylester mit 1 zu $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3[\text{C}(\text{COOCH}_3)_2]_2$ (15). 15 hat im Gegensatz zu 14 wesentlich schlechtere Kristallisationseigenschaften und wird deswegen säulenchromatographisch gereinigt, wohingegen die Lösungseigenschaften denen von 14 weitgehend entsprechen.

$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3[\text{C}(\text{COC}_6\text{H}_5)_2]_2$ (16), eine leuchtend gelbe, pulverförmige Verbindung, ist durch Umsetzung von 1.3-Diphenylpropandion-(1.3) mit 1 (Molverhältnis 3:1) erhältlich; die Ausbeute liegt bei etwa 15 Prozent. 16 besitzt nur eine sehr geringe Löslichkeit in heißem THF, während in anderen organischen Solventien keine Löslichkeit festgestellt werden konnte. Aus diesem Grunde konnte 16 nur durch die Festkörper-IR- und Raman-Spektren, sowie durch das Massenspektrum charakterisiert werden.

2. Spektrometrische Untersuchungen

2.1. Massenspektren

Die charakteristischen Fragmente in den Massenspektren von 14, 15 und 16 sind in den Tabn. 19 - 21 aufgeführt. Für alle drei Verbindungen $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{E}_2$ [$\text{E} = \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ (14), $\text{C}(\text{COOCH}_3)_2$ (15) und $\text{C}(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$ (16)] ist der Verlust der Brückenkopf-Methyl-Gruppe, sowie eines vollständigen Restes E [Bildung von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{E}^+$] typisch. Darüberhinaus treten natürlich auch Fragmentionen auf, die durch den Abbau der Reste (E) bedingt sind.

Tab. 19. Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3[\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2]_2$ (14). Direkteinlaß 100°C , Quellentemperatur 200°C .

Ion	m/e	rel. Int.
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3[\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2]_2^+$ (M^+)	610	100.0
$\text{M}^+ - \text{CH}_3$	595	18.3
$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	565	29.5
$\text{As}_3[\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2]_2^+$	541	1.5
$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}$	537	5.3
$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{O} - \text{C}_5\text{H}_9$	496	17.6
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2^+$ (FI^+)	452	38.9
$\text{FI}^+ - \text{CH}_3$	437	1.5
$\text{FI}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$	423	5.5
$\text{FI}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	407	5.1
$\text{As}_3\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2^+$	383	1.5

Fortsetzung von Tab. 19.

Ion	m/e	rel. Int.
$\text{FI}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}$	379	12.8
$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$	316	28.2
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{H}^+$	295	7.6
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	294	6.0
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	279	3.0
$\text{HAsC}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2^+$	234	5.8
As_3^+	225	12.2
$\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2^+$	165	30.5
$\text{C}_5\text{H}_8\text{As}^+$	143	6.9
$\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}^+$	129	9.2
$(\text{CH}_3)_3\text{AsH}^+$	121	17.6
C_5H_9^+	69	9.2

Tab. 20. Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3[\text{C}(\text{COOCH}_3)_2]_2$ (15). Direkteinlaß 60°C , Quellentemperatur 180°C .

Ion	m/e	rel. Int.
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3[\text{C}(\text{COOCH}_3)_2]_2^+ \quad (\text{M}^+)$	554	60.0
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3[\text{C}(\text{COOCH}_3)_2]_2$	539	18.5
$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{O}$	523	20.0
$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OCO}$	495	3.5
$\text{As}_3[\text{C}(\text{COOCH}_3)_2]_2^+$	485	2.3
$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$	455	17.8

Fortsetzung von Tab. 20.

Ion	m/e	rel. Int.
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{C}(\text{COOCH}_3)_2^+$	424	20.0
$\text{As}_3\text{C}(\text{COOCH}_3)_2^+$	355	3.0
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	294	3.5
As_3^+	225	12.3
$\text{AsC}(\text{COOCH}_3)_2^+$	205	13.8
$\text{As}(\text{COCH}_3)_2^+$	161	26.0
$\text{As}(\text{OCH}_3)_2^+$	137	100.0
$\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}^+$	129	33.8
AsO_2^+	107	50.8
C_5H_9^+	69	26.2

Tab. 21. Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3[\text{C}(\text{COC}_6\text{H}_5)_2]_2$ (16). Direkteinlaß 220°C , Quellentemperatur 200°C .

Ion	m/e	rel. Int.
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3[\text{C}(\text{COC}_6\text{H}_5)_2]_2^+ \quad (\text{M}^+)$	738	58.6
$\text{M}^+ - \text{CH}_3$	723	< 1
$\text{As}_3[\text{C}(\text{COC}_6\text{H}_5)_2]_2^+$	669	< 1
$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$	661	< 1
$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$	663	15.0
$\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$	618	1.9
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{C}(\text{COC}_6\text{H}_5)_2^+ \quad (\text{FI}^+)$	516	100.0
$\text{FI}^+ - \text{C}_5\text{H}_9$	447	3.0
$\text{FI}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$	439	3.0

Fortsetzung von Tab. 21.

Ion	m/e	rel. Int.
$\text{FI}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$	411	5.9
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{CAsH}^+$	298	40.6
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	294	44.1
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	279	10.8
As_3^+	225	28.4
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{CH}^+$	223	31.7
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}^+$	144	26.3
$\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}^+$	129	22.3
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$	105	95.8
C_6H_5^+	77	97.0
C_5H_9^+	69	38.7

2.2. ^1H -NMR-Spektren

Die ^1H -NMR-Spektren von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{E}_2$ [$\text{E} = \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ (14) und $\text{C}(\text{COOCH}_3)_2$ (15)] (Abb. 12 und 13) sollten für das $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3$ -Gerüst eine Signalaufspaltung zeigen, die der bereits früher dargestellten Verbindung $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Se}_2$ mit Noradamantanstruktur [30] ähnlich ist. Dies ist in der Tat der Fall. Die Interpretation der ^1H -NMR-Spektren von 14 und 15 ist nur insofern etwas schwierig, da verschiedene Signalgruppen überlagern. Jedoch erlauben die Intensitätsverhältnisse und der Vergleich mit dem ^1H -NMR-Spektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Se}_2$ (6) eine Zuordnung. Die zwei äquivalenten CH_2 -Gruppen (C5 und C9; vgl. Abb. 14) zeigen vier Signale entsprechend einem AB-System (Tab. 22). Die Linie bei $\delta = 2.30$ ppm dieses AB-Systems wird zusätzlich vom Singulett der Me-

thylengruppe (C7) überlagert. Weiterhin fällt das äußerste Hochfeldsignal bei $\delta = 1.44$ ppm mit dem Singulett der Brückenkopf-Methyl-Protonen weitgehend zusammen. Zusätzlich wird dieses Signal auch noch vom Tieffeldteil des Triplets der Methyl-Ester-Protonen bei $\delta = 1.30$ (t, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$) überlagert. Die Signale der $-\text{CH}_2\text{O}-$ Protonen treten erwartungsgemäß [66] als Multiplett bei 4.17 ppm auf.

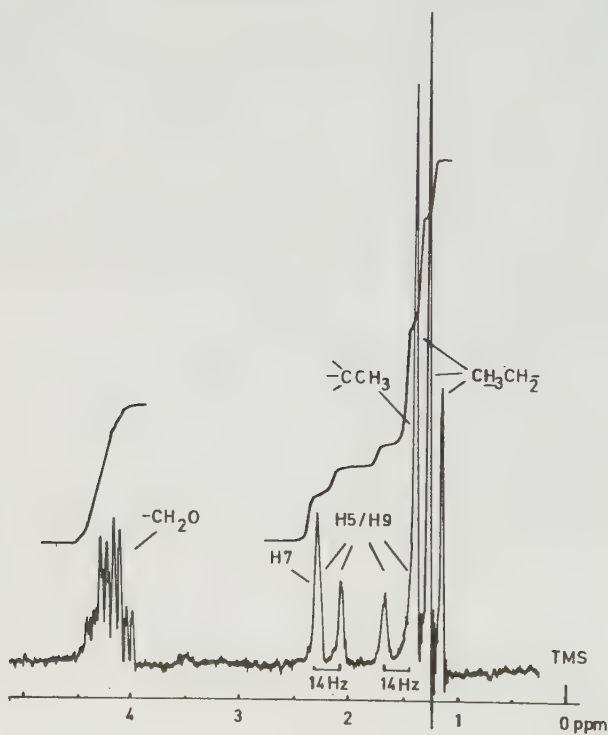


Abb. 12. ^1H -NMR-Spektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3[\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2]_2$ (14).

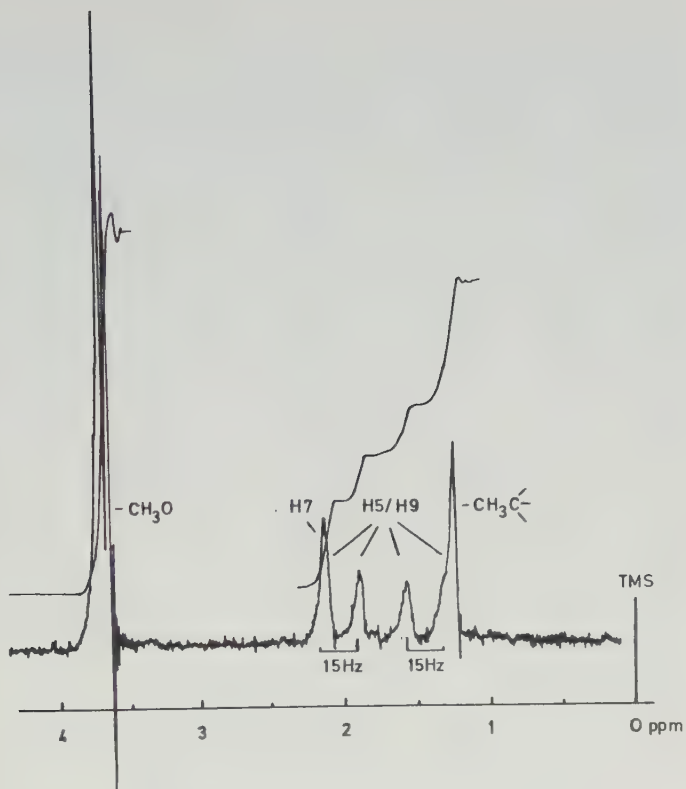


Abb. 13. ^1H -NMR-Spektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3[\text{C}(\text{COOCH}_3)_2]_2$ (15).

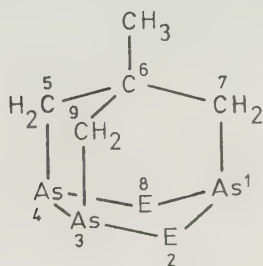


Abb. 14. Strukturvorschlag für die Verbindungen $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{E}_2$ [$\text{E} = \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ (14), $\text{C}(\text{COOCH}_3)_2$ (15) und $\text{C}(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$ (16)].

Tab. 22. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_2\text{E}_2$ [$\text{E} = \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ ($\underline{14}$), $\text{C}(\text{COOCH}_3)_2$ ($\underline{15}$)].

Verbindung	$\delta(\text{CH}_3\text{C}\equiv)$	$\delta(\text{C-CH}_2\text{-As})$ (AB)	$\delta(\text{C-CH}_2\text{-As})$	$\delta(\text{OCH}_2)$ $\delta(\text{OCH}_3)$	$\delta(\text{CH}_3\text{CH}_2)$
$\underline{14}$ (CDCl_3)	1.41 s (3H)	1.44 s	1.67 s	2.07 s	2.30 s
			(4H)		(2H)
$\underline{15}$ (CD_2Cl_2)	1.24 s	1.31 s	1.56 s	1.88 s	2.13 s
	(3H)		(4H)		(2H)
				4.17 m	1.30 t
				(8H)	(12H)
				3.64 s	
				3.73 s	
				(12H)	

$\underline{14}$: $\delta_A = 2.26$ ppm; $\delta_B = 1.58$ ppm; $J_{\text{gem}} = 14$ Hz

$\underline{15}$: $\delta_A = 1.98$ ppm; $\delta_B = 1.46$ ppm; $J_{\text{gem}} = 15$ Hz

Desgleichen finden sich auch im Spektrum von 15 (Abb. 13) (Tab. 22) vier Signale entsprechend einem AB-System. Die Kopplungskonstante beträgt $J = 15$ Hz. Aufgrund der Intensitätsverhältnisse wird ersichtlich, daß das Singulett der Brückenkopf- CH_3 -Gruppe mit dem Signal des AB-Systems bei 1.24 ppm überlagert, während das Singulett der CH_2 -Gruppe (C7) mit dem Signal des AB-Systems bei $\delta = 2.13$ ppm zusammenfällt. Die Resonanz der Methoxy-Protonen tritt im erwarteten Bereich bei $\delta = 3.64$ und 3.73 ppm [66] auf.

Die Integrationsverhältnisse entsprechen in beiden Verbindungen den erwarteten Werten. Für 16 konnte wegen der geringen Lösungseigenschaften kein ^1H -NMR-Spektrum erhalten werden. Die Bezifferung der Protonen (Abb. 12 und 13) bezieht sich auf die Abb. 14.

2.3. Schwingungsspektren

Die charakteristischen IR- und Ramanbanden von 14, 15 und 16 sind in Tab. 23 zusammengestellt. Eine vollständige Zuordnung ist bei diesen Verbindungen nicht möglich, da verschiedene Deformationsschwingungen in ihren Bereichen überlappen und mit den $\nu(\text{CC})$ überlagern. Bezüglich der Zuordnung der $\nu(\text{AsC})$ - und $\nu(\text{AsAs})$ -Banden kann auf frühere Arbeiten verwiesen werden [38].

Tab. 23. Charakteristische Schwingungsbanden (cm^{-1}) von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{E}_2$
 $[\text{E} = \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \text{ (14)}, \text{C}(\text{COOCH}_3)_2 \text{ (15)} \text{ und } \text{C}(\text{COC}_6\text{H}_5)_2 \text{ (16)}]$.

Verbindung:	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>
Zuordnung	IR ^{a)}	Raman ^{b)} IR ^{a)}	Raman ^{b)} IR ^{a)}
$\nu(\text{CO})$	1725 Sch 1712 st 1698 sst 1690 Sch	1717 Sch 1707 s-m 1700 sSch 1693 s	1715 st 1709 ss 1694 s
$\nu(\text{COC})$	1255 Sch 1240 sst 1195 sst	1251 s-m, br 1238 Sch 1195 s, br	1278 s, br 1246 s, br 1205 sst 1197 Sch
$\nu(\text{AsC})$		678 s-m 665 s-m 609 s	668 m 671 s-m 662 s 656 s 616 s 598 m, br

Fortsetzung von Tab. 23.

Verbindung	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>
Zuordnung	IR ^{a)}	Raman ^{b)}	IR ^{a)} Raman ^{b)}
$\delta(\text{CCC})$ (Käfig)		406 m-st	403 m
$\nu(\text{AsAs})$		261 sst	258 sst 261 sst

Abkürzungen: siehe Tab. 4.

a) Substanzen fest in KBr.

b) reine Festsubstanz.

IV. KAPITEL

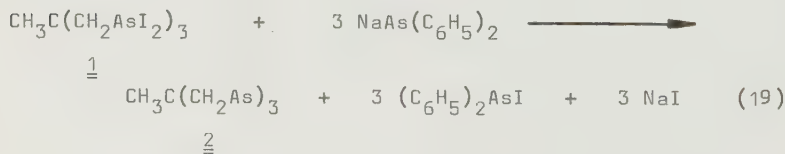
Zwei neue Synthesen für das 4-Methyl-1.2.6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan, sowie die Darstellung von 1.1.1-Tris(dichlorarsinomethyl)ethan, 1.1.1-Tris(arsonsäuremethyl)ethan, 1.1.1-Tris(dihydridoarsinomethyl)ethan und einem neuen Organocyclotriarsan

1. 4-Methyl-1.2.6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan

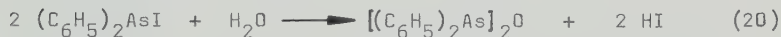
Das Cyclotriarsan, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (2), wurde erstmalig durch Reduktion von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ (1) mit granuliertem Natrium [Gl. (2)] [31, 32] in THF dargestellt. Im folgenden werden zwei neue Synthesewege für 2, die von 1 bzw. $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsS})_3$ (5) ausgehen, beschrieben [30].

1.1. Präparative Ergebnisse

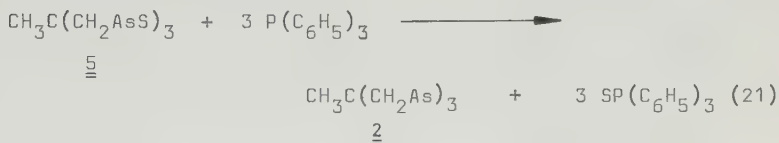
Setzt man 1 mit Natrium-diphenylarsenid in THF im Molverhältnis 1:3 um, so bildet sich entsprechend Gl. (19) das 4-Methyl-1.2.6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan (2) in ca. 35-proz. Ausbeute. Es ist aufgrund der Elementaranalyse, dem Massen- und IR-Spektrum mit dem nach Gl. (2) dargestellten 2, das durch Röntgenstruktur abgesichert ist [32], identisch.



$(C_6H_5)_2AsI$ wurde wegen seiner stark schleimhautreizenden Wirkung nicht direkt, sondern nach der Hydrolyse [Gl. (20)] als Bis(diphenylarsin)oxid charakterisiert.

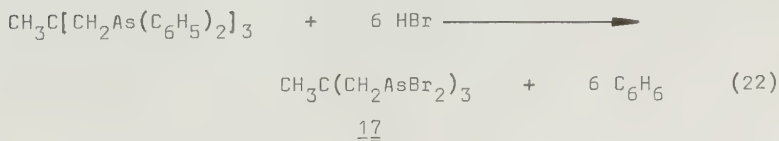


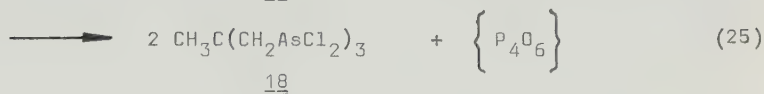
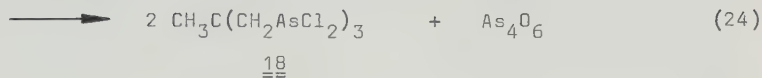
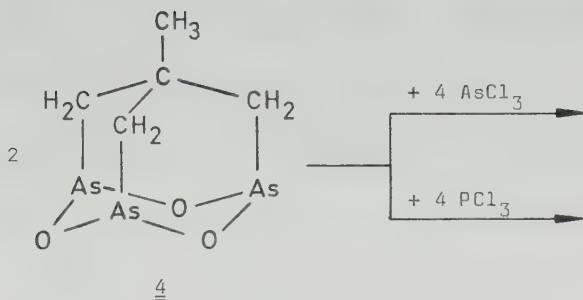
2 ist weiterhin durch Entschwefelung von 7-Methyl-1.3.5-triarsa-2.4.9-trithiaadamantan (5) mit Triphenylphosphin in der Schmelze in ca. 80-proz. Ausbeute zugänglich [Gl. (21)].



2. 1.1.1-Tris(dichlorarsinomethyl)ethan

Durch die selektive Phenylgruppenabspaltung mit gasförmigem Iodwasserstoff ist aus $CH_3C[CH_2As(C_6H_5)_2]_3$ 1.1.1-Tris(diiodarsinomethylethan) (1) in hohen Ausbeuten [Gl. (1)] erhältlich [28]. Behandelt man $CH_3C[CH_2As(C_6H_5)_2]_3$ in analoger Weise mit Bromwasserstoff, so bekommt man das 1.1.1-Tris(dibromarsinomethyl)ethan (17); allerdings beträgt die Reaktionszeit ca. fünf Monate [Gl. (22)] [67].





Die Reaktion (24) führt zu einem festen Reaktionsprodukt, aus dem 18 mit Methylenchlorid herauslösbar ist. Der Rückstand besteht bemerkenswerterweise aus dem adamantanstrukturierten, molekularen As₄O₆ (Arsenolith) und enthält noch, wie Raman- und Massenspektrum beweisen, geringe Mengen AsCl₃. Der Beweis dafür, daß bei der Reaktion (24) molekulares As₄O₆ und nicht polymeres (As₂O₃)_n (Claudetit) gebildet wurde, folgt primär aus dem Raman- [40, 43] und sekundär aus dem Massenspektrum (s. exp. Teil). In Tab. 26 (S.83) sind

die charakteristischen Schwingungsbanden des nach Gl. (24) erhaltenen As_4O_6 . Bei der Zuordnung der Banden wurde auf die Arbeiten von Sourisseau und Mercier [40, 43] Bezug genommen.

Aus dem nach Gl. (25) erhaltenen festen, orange-gelben Reaktionsprodukt wird zunächst wiederum das farblose 18 mit CH_2Cl_2 herausgelöst. Der orange-gelbe Rückstand ist sehr hygroscopisch und besteht aufgrund des IR-Spektrums vorwiegend aus P_4O_{10} . Es ist anzunehmen, daß primär gemäß Gl. (25) P_4O_6 entsteht, daß dieses jedoch entsprechend Gl. (26) weitestgehend in P_4O_{10} und rötlichen, elementaren Phosphor disproportioniert [70], der für die orange-gelbe Farbe des Rückstandes verantwortlich ist. Aus den Methylenchlorid-Extrakten kristallisiert 18 als farblose Substanz bei -24°C mit 1 Mol CH_2Cl_2 aus. Das Solvat CH_2Cl_2 kann sowohl analytisch als auch ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Aufgrund von Leitfähigkeitsmessungen zeigt 18 nur noch eine äußerst geringfügige solvolytische Dissoziation. Bei $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ (1) ist die Leitfähigkeit etwas größer. Molmassenbestimmungen in THF beweisen den monomeren Bau von 18.

2.2. Spektrometrische Untersuchungen

Das ^1H -NMR-Spektrum von 18 (in d_8 -THF; innerer Standard TMS) zeigt zwei Singulettts bei $\delta = 1.55 \text{ ppm}$ (3H) und $\delta = 3.13 \text{ ppm}$ (6H), welche den Methyl- bzw. den Methylenprotonen zugeordnet werden können. Bei $\delta = 5.54 \text{ ppm}$ (2H) findet sich das Signal für die Protonen des Kristallsolvats CH_2Cl_2 .

Die charakteristischen Fragmente im Massenspektrum von 18 sind in Tab. 24 zusammengestellt. Das Molekülion tritt mit nur geringer Intensität auf, kann aber eindeutig durch Massenzahl und Isotopenmuster identifiziert werden. Das Fragmentierungsverhalten von 18 entspricht weitgehend dem der homologen Iod- und Bromderivate 1 und 17. Nach der sukzessiven Halogenabspaltung ist das Cyclotriarsan-Kation, $C_5H_9As_3^+$ ($m/e = 294$) mit großer Intensität zu beobachten.

Die IR- und Raman-Banden von $CH_3C(CH_2AsCl_2)_3$ finden sich mit ihren Zuordnungen in Tab. 25. Zum Vergleich und als Zuordnungshilfe dienten die IR- und Raman-Spektren von 1 [28] und 17 [67], sowie die Arbeiten von Hildbrand und Kaufmann [39]. Da die Bandenlagen der Schwingungen des Organo-Gerüsts von 18 nahezu identisch sind mit denen von $CH_3C(CH_2AsBr_2)_3$ (17) [67], kann die $\nu(AsCl)$ leicht aufgefunden werden. Sie liegen bei ca. 400 cm^{-1} ; dies steht im Einklang mit den Ergebnissen anderer Autoren, die die $\nu(AsCl)$ für $AsCl_3$ bei 412 cm^{-1} angeben [71].

Tab. 24. Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsCl}_2)_3$ (18). Direkteinlaß 25°C , Quellentemp. 240°C .

Ion	m/e	rel. Int.
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsCl}_2)_3^+$	504	0.6
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cl}_5^+$	469	2.0
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cl}_4^+$	434	1.5
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cl}_3^+$	399	0.8
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cl}_2^+$	364	6.8
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cl}^+$	329	2.1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	294	98.8
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	279	21.0
CH_2As_3^+	239	22.2
As_3^+	225	54.3
$\text{C}_5\text{H}_9\text{AsCl}^+$	179	11.1
CHAs_2^+	163	11.7
AsCl_2	145	13.0
$\text{C}_5\text{H}_9\text{As}^+$	144	65.4
$\text{C}_5\text{H}_8\text{As}^+$	143	100.0
$\text{C}_4\text{H}_6\text{As}^+$	129	55.6
As^+	75	7.4
C_5H_9^+	69	74.1

Chlorhaltige Fragmente bezogen auf ^{35}Cl .

Tab. 25 . Charakteristische Schwingungsbanden von
 $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsCl}_2)_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ in cm^{-1} .

Spektrum:	IR	Raman
Phase:	KBr/Nujol ^{a)}	fest
$\nu(\text{CH}_2)$ $[\text{CH}_2\text{Cl}_2]$		2984 s
$\nu(\text{CH}_3)$	2952 m	2953 m
und	2915 ss	2919 s-m
$\nu(\text{CH}_2)$	2895 ss	2885 m
	2880 s	2872 s-m
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1452 st	1449 s
$\delta(\text{CH}_2)$	1392 m	1390 s
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1378 m-st	
$\gamma(\text{CH}_2)$	1263 s, br	1277 ss
	1238 m	1238 s
$\tau(\text{CH}_2)$	1190 ss	1187 s
	1170 s	1169 s
$\rho(\text{CH}_3) / \nu(\text{CC})$	1075 m	1075 ss
$\nu(\text{CC})$	1013 m	1014 s
	948 s-m	947 s
$\rho(\text{CH}_2)$	801 m-st	802 ss
	786 s-m	785 ss
	750 s, br	758 ss
$\nu(\text{CCl})$ $[\text{CH}_2\text{Cl}_2]$	730 s-m	
	700 s	702 ss
$\rho(\text{CH}_2)$ oder $\nu(\text{AsC})$	670 m-st	674 s-m
		579 m

Fortsetzung von Tab. 25.

Spektrum:	IR	Raman
Phase:	KBr/Nujol ^{a)}	fest
$\delta(\text{CC}_4)$	443 st	440 s
$\nu(\text{AsCl})$	400 st, Sch]	
	392 sst]	
	385 st, Sch]	377 sst
	360 st]	366 m-st
	350 st, Sch]	
$\delta(\text{CCAs})$		295 ss
und		213 s
$\delta(\text{CAsCl})$		200 s
und		168 m
$\delta(\text{AsCl}_2)$		137 s-m
		120 s
		103 s
Gitter-		89 m
schwingun-		74 s-m
gen		56 m-st

Abkürzungen: siehe Tab. 4.

a) Unterhalb 650 cm^{-1} 18 in Nujol suspendiert.

Tab. 26. Charakteristische IR- und Raman-Banden (cm^{-1}) von As_4O_6 .

Zuordnung	IR (fest/KBr)	Raman (fest)
$\nu_7(\text{F}_2) + \nu_8(\text{F}_2)$	1260 s	
$\nu_1(\text{A}_1) + \nu_8(\text{F}_2)$	1050 m	
$\nu_1(\text{A}_1) + \nu_2(\text{A}_1)$	915 s-m	
$\nu_7(\text{F}_2)$	795 sst, br	778 s-m
$\nu(\text{AsO})$ von		673 ss
0-koord. AsCl_3 ? {		576 ss
$\nu_1(\text{A}_1)$		557 m
$\nu_8(\text{F}_2)$		468 s-m
$\nu(\text{AsCl}) (\text{A}_1)^{\text{a)}$		437 ss
$\nu(\text{AsCl}) (\text{E})^{\text{a)}$		375 s-m, Sch]
$\nu_2(\text{A}_1)$		367 sst
$\nu_{10}(\text{F}_2)$		266 m-st
$\nu_4(\text{E})$		182 s-m
$\delta(\text{AsCl}_2) (\text{A}_1)^{\text{a)}$		168 s
$\delta(\text{AsCl}_2) (\text{E})^{\text{a)}$		137 s
Gitterschwingung		84 sst

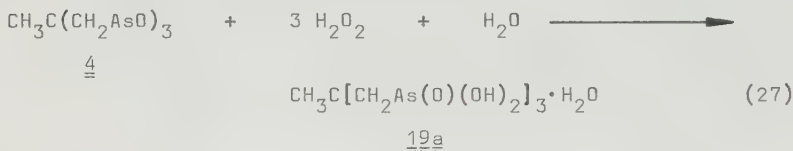
Abkürzungen: siehe Tab. 4.

a) Verunreinigung an AsCl_3 .

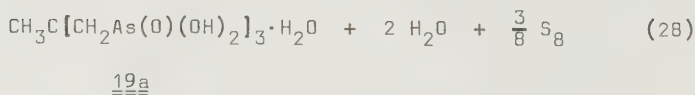
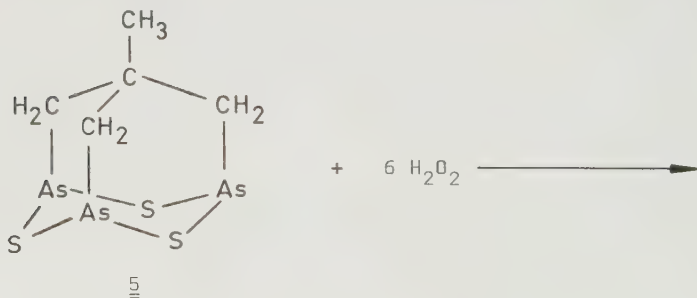
3. 1.1.1-Tris(arsonsäuremethyl)ethan

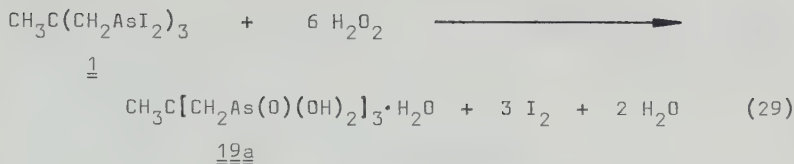
3.1. Präparative Ergebnisse

Bringt man das Heteroadamantan 4 mit H_2O_2 zur Reaktion, so entsteht nicht die Verbindung $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO}_2)_3$ (3), welche durch Luftoxidation von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (2) zugänglich ist [33], sondern es bildet sich die Triarsonsäure $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{O})(\text{OH})_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (19a) [Gl. (27)].



19a wird auch in den Reaktionen von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsS})_3$ (5) [29] bzw. $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ (1) mit H_2O_2 erhalten [Gln. (28, 29)].



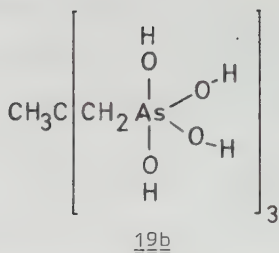


Unter Umständen erhält man bei der Reaktion (27) auch eine wasserfreie Form der Arsonsäure, nämlich $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{O})(\text{OH})_2]_3$ (19), in perlmuttartig glänzenden, hexagonalen Kristallen. 19 und 19a erweisen sich in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln als unlöslich, lediglich in Wasser lösen sie sich gut. Die Arsonsäuren 19 und 19a zeigen für alle drei $[-\text{CH}_2-\text{As}(\text{O})(\text{OH})_2]$ -Gruppen einen ersten pK_s -Wert von 3.6. Die Leitfähigkeiten von 19 und 19a in H_2O entsprechen in etwa denen von 1:1-Elektrolyten.

3.2. Spektrometrische Untersuchungen

Die ^1H -NMR-Spektren von 19 und 19a (Lösungsmittel D_2O , äußerer Standard TMS) zeigen jeweils drei Singuletts bei ca. $\delta = 2.15$ ppm, $\delta = 3.63$ ppm und $\delta = 5.35$ ppm. Erstaunlicherweise entspricht das Integrationsverhältnis nicht dem erwarteten Wert von 3H : 6H : 6H, entsprechend den Methyl-, den Methylen- und den OH-Protonen, vielmehr findet man ein Intensitätsverhältnis von 3H : 6H : 12H. Dies legt die Vermutung nahe, daß 19 und 19a in Lösung in der Form 19b vorliegen und, daß Wasser an die $(\text{As}=\text{O})$ -Bindungen von 19, 19a unter Ausbildung zweier weiterer (3H)-Gruppen angelagert wurde. Das hierfür nötige H_2O dürfte aus dem Lösungsmittel D_2O (Deuterierungsgrad ca. 99.5 %) oder aus dem Kristall-

wasser von 19a stammen.



Allerdings ist die Form 19b für den Festzustand von 19a auszuschließen, da die Schwingungsspektren jeweils starke Banden zwischen 915 cm^{-1} und 825 cm^{-1} zeigen, die zweifelsfrei $\nu(\text{As}=\text{O})$ -Valenzschwingungen zuzuordnen sind. Die charakteristischen Schwingungsbanden von 19 und 19a finden sich in Tab. 27.

Aus den IR-Spektren von 19 und 19a folgt eindeutig, daß sämtliche OH-Gruppen der Arsonsäurereste in Wasserstoffbrückenbindungen gebunden sind. Dementsprechend werden bei beiden Verbindungen jeweils zwei breite und intensive $\nu(\text{OH})$ -Banden bei ca. 2800 (Halbwertsbreite ca. 800 cm^{-1}) und 2300 cm^{-1} (Halbwertsbreite ca. 300 cm^{-1}) beobachtet. Die Deformationsschwingungen dieser $(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})$ -Brückenbindungen überlagern mit den Deformationsschwingungen der CH_2 -Gruppen bei ca. 1220 cm^{-1} . In Analogie zur Struktur der phosphorigen Säure, $\text{HP}(\text{O})(\text{OH})_2$ [72], werden die in Abb. 15 wiedergegebenen Wasserstoffbrücken-Bindungsarten postuliert. Eine nur geringfügige langwellige Verschiebung der $\nu(\text{As}=\text{O})$ -Banden bei der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen wurde bereits früher beobachtet [73]. Bemerkenswert erscheint, daß 19a im

Tab. 27. Charakteristische Schwingungsbanden (cm^{-1}) von $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{O})(\text{OH})_2]_3$ (19) und $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{O})(\text{OH})_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (19a).

Zuordnung	IR	Raman	IR	Raman
$\nu(\text{OH})$			3625 s-m	
[Kristallwasser]			3555 s-m	
$\nu(\text{CH}_3)$ und (CH_2)	2990 ss	2985 s, br	2980 ss	3010 s-m
	2960 ss	2969 s		2952 m
		2942 s-m		
	2920 ss	2922 m	2925 ss	2926 st
$\nu(\text{O-H} \cdots \text{O})$	2820 sst, sbr		2800 sst, sbr	
	2300 sst, br		2300 sst, br	
$\delta(\text{OH})$ [Krist.Wasser]			1620 s	
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1468 s	1469 ss	1475 s	1477 s
$\delta(\text{CH}_2)$	1425 s-m	1423 s-m	1425 s	1421 m
$\delta(\text{CH}_2)$	1400 s	1400 s, Sch	1400 s-m	

Zuordnung	$\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{O})(\text{OH})_2]_3$ (19)		$\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{O})(\text{OH})_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (19a)	
	IR	Raman	IR	Raman
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1392 s	1393 s-m	1381 s	
$\gamma(\text{CH}_2)$	1285 s-m, Sch	1280 m	1285 Sch	
und	1275 s-m	1259 s	1272 s-m	1272 m
$\delta(\text{O-H} \cdots \text{O})$	1222 m		1225 m	
$\tau(\text{CH}_2)$	1198 m	br 1206 s	1200 m	br 1203 s
	1165 m	1168 s	1162 m	
	1128 s-m		1128 Sch	
$\rho(\text{CH}_3)$	1088 s	1088 ss	1085 s	1084 s-m
$\nu(\text{CC})$	1050 s	1048 s-m	1060 Sch	
			1049 s	
$\nu(\text{CC}) [\text{C-CH}_3]$	960 Sch	961 s	955 m	953 s-m
	952 Sch	944 s		
$\nu(\text{As=O})$	912 st		895 st	867 m, Sch

Fortsetzung von Tab. 27.

Zuordnung	$\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{O})(\text{OH})_2]_3$ (19)		$\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{O})(\text{OH})_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (19a)	
	IR	Raman	IR	Raman
$\nu(\text{CH}_2)$ und $\nu(\text{AsO})$	885 s-m, Sch	885 s	865 m, Sch	852 m
	860 s, br	856 m	830 s-m	825 m-st
	840 s-m	840 st		
	825 s-m	831 m		
$\nu(\text{AsC})$	790 st	798 m	790 st	
	782 st	786 st	780 st	
	772 st	774 m	770 st	777 st
	758 st	759 m-st	755 st	
		723 st		
$\nu(\text{AsC})$		668 sat	680 s	680 s-m
	510 st	623 s-m		656 sst

Fortsetzung von Tab. 27.

Zuordnung	$\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{O})(\text{OH})_2]_3$ (19)		$\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{O})(\text{OH})_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (19a)	
	IR	Raman	IR	Raman
$\delta(\text{CC}_4)$	470 s		472 st	462 s-m
	458 m	455 s-m		
	420 s-m			
	385 m	393 m		382 m, br
	360 m-st	372 s-m		
$\delta(\text{CCA}_5)$	342 st	353 s-m	350 m, br	346 s
		334 s		324 s
	315 st	313 s-m		
		290 m	300 s-m	295 s
		285 m		

Abkürzungen wie in Tab. 4.

IR-Spektrum noch zwei kurzwellige und scharfe $\nu(\text{OH})$ -Banden bei 3625 und 3555 cm^{-1} , sowie eine $\delta(\text{OH})$ -Absorption bei 1620 cm^{-1} aufweist. Sie werden dem einen Mol Kristallwasser zugeordnet. Lage und Kontur der Banden zeigen an, daß dieses Wasser scheinbar keine, oder nur äußerst schwache Wasserstoffbrückenbindungen eingeht [74]. Es ist daher als reines Kristallwasser anzusprechen. Bezüglich der Zuordnung der Banden des Organogerüsts von 19 und 19a wird auf frühere Arbeiten [28, 39, 67] und das oben beschriebene $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsCl}_2)_3$ (Tab. 25) verwiesen. Insgesamt stehen die schwingungsspektroskopischen Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit den Untersuchungen von A. Simon et al. an anderen Alkylarsonsäuren [75].

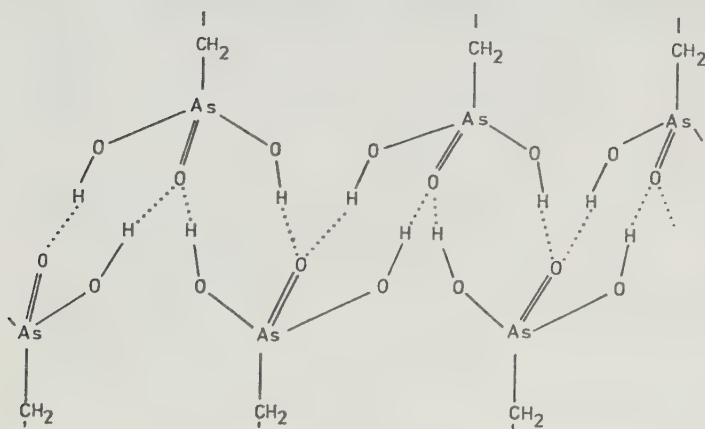


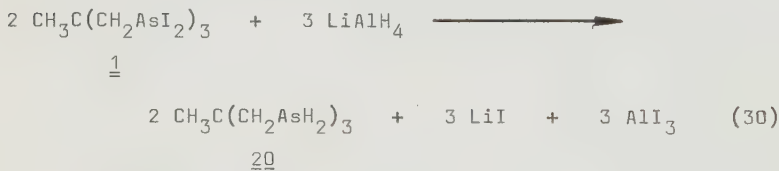
Abb. 15. Vermutliche Wasserstoffbrücken-Bindungsarten in 19 und 19a.

4. 1.1.1-Tris(dihydridoarsinomethyl)ethan

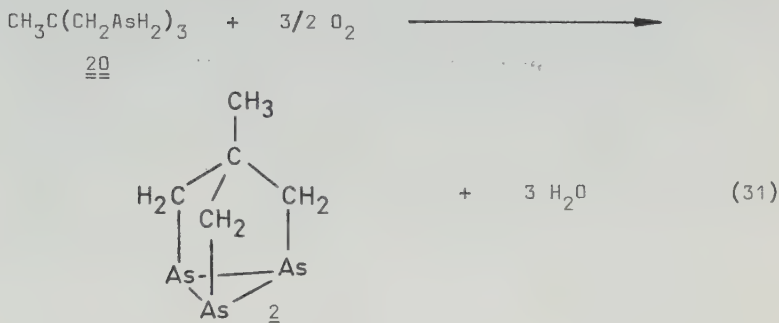
Bereits früher konnte gezeigt werden, daß Alkyljodarsine sich prinzipiell mit Lithiumalanat zu den entsprechenden Alkylarsenwasserstoffen reduzieren lassen [76], wobei es sich aber ausschließlich um monofunktionelle Arsenwasserstoffderivate handelte [77]. Durch Reduktion von $\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_4$ [27] mit LiAlH_4 konnte zum ersten Mal das tetraprimäre Arsin $\text{C}(\text{CH}_2\text{AsH}_2)_4$ dargestellt werden [33].

4.1. Präparative Ergebnisse

Behandelt man $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ (1) mit LiAlH_4 in THF, so entsteht entsprechend Gl. (30) das triprimäre Arsin $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsH}_2)_3$ (20) in guten Ausbeuten.



Bemerkenswert erscheint, daß das Reduktionsmittel im Überschuß eingesetzt werden muß, da sonst nur ein Gemisch von Zwischenprodukten, AlI_3 und Spuren $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ isoliert wird. 20 fällt nach der Destillation als hochviskose, klare Flüssigkeit an, die bei Raumtemperatur zu kristallisieren beginnt und äußerst oxidationsempfindlich ist.



Wider Erwarten entsteht bei der Oxidation von 20 als Hauptprodukt $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ [Gl. (31)] und nicht das adamantanstrukturierte $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ (4), wie MS- und IR-Spektrum zeigen.

4.2. Spektrometrische Untersuchungen

Das ^1H -NMR-Spektrum von 20 (in d_8 -THF; innerer Standard TMS) zeigt drei Singuletts bei $\delta = 1.43 \text{ ppm}$ (s, 6H, CH_2As), $\delta = 1.54 \text{ ppm}$ (s, 3H, CH_3C) und $\delta = 1.99 \text{ ppm}$ (s, 6H, H_2As). Auffallend ist, daß die Signallagen der Methyl- und der Methylenprotonen von 20 fast genau denen von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (2) entsprechen: $\delta = 1.38 \text{ ppm}$ (CH_2As) und $\delta = 1.50 \text{ ppm}$ (CH_3C) (in CDCl_3 ; innerer Standard TMS).

Als wesentlicher Nachweis für die Existenz der Verbindung $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsH}_2)_3$ ist das Massenspektrum anzusehen. Die charakteristischen Fragmente sind in Tab. 28 zusammengefaßt. 20 zeigt eindeutig das Molekölion mit mittlerer Intensität. Daneben findet man eine Serie von Fragmentationen (m/e 298 bis 294), die dadurch entstehen, daß der an das Arsen gebundene

Wasserstoff schrittweise abgespalten wird. Dabei bilden sich As-As-Bindungen aus und das Cyclotriarsankation (m/e 294) ist mit relativ großer Intensität zu beobachten.

Tab. 28. Massenspektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsH}_2)_3$ (20). Direkt-
einlaß 25°C , Quellentemperatur 260°C .

Ion	m/e	rel. Int.
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsH}_2)_3^+$	300	34.6
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{H}_4^+$	298	1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{H}_3^+$	297	1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{H}_2^+$	296	7.7
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{H}^+$	295	30.8
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	294	76.9
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	279	65.4
CH_2As_3^+	239	65.0
As_3H_2^+	227	6.0
As_3H^+	226	61.5
As_3^+	225	100.0
$\text{CH}_3\text{As}_2^+ / \text{CHAs}_2\text{H}_2^+$	165	27.0
$\text{CH}_2\text{As}_2^+ / \text{CHAs}_2\text{H}^+$	164	61.5
CHAs_2^+	163	34.6
As_2H^+	151	57.7
As_2^+	150	65.4
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}^+$	144	19.2
$\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}^+$	129	26.9
$\text{C}_3\text{H}_5\text{As}^+$	116	23.1

Fortsetzung von Tab. 28.

Ion	m/e	rel. Int.
$C_2H_2As^+$	101	57.7
CH_2As^+	89	65.4
AsH_2^+	77	6.2
AsH^+	76	12.3
As^+	75	57.7
$C_5H_9^+$	69	55.8

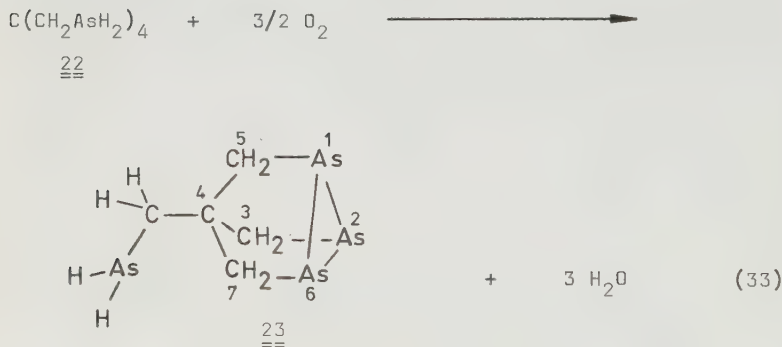
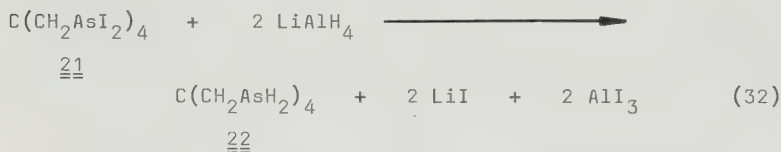
Das IR-Spektrum von 20 zeigt neben den Schwingungsbanden des Organogerüsts eine intensive Absorption bei 2070 cm^{-1} , die der $\nu(AsH)$ zuzuordnen ist. In der Literatur werden Werte für die (AsH) -Valenzschwingungen mit 2102 cm^{-1} für CH_3-AsH_2 [78] und mit 2123 cm^{-1} , 2116 cm^{-1} für AsH_3 [79] angegeben.

5. 4-(Dihydridoarsinomethyl)-1.2.6-triarsa-tricyclo-
[2.2.1.0^{2,6}]heptan

Eine Ursache für die extreme Oxidationsempfindlichkeit von $CH_3C(CH_2AsH_2)_3$ (20) scheint die große Bildungstendenz des Cyclotriarsans 2 zu sein, wie dies auch der massenspektrometrische Abbau zeigt. Wenn diese Vermutung richtig ist, so müßte sich aus dem schon früher dargestellten tetraprimären Arsin $C(CH_2AsH_2)_4$ [33] durch gezielte Oxidation eine Verbindung $H_2AsCH_2C(CH_2As)_3$ synthetisieren lassen.

5.1. Präparative Ergebnisse

Setzt man $C(CH_2AsH_2)_4$ (22), das entsprechend Gl. (32) in THF dargestellt wurde [33], einer definierten Menge O_2 aus, so entsteht das kristalline 4-(Dihydridoarsinomethyl)-1.2.6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan (23) [Gl. (33)]. Die Ausbeute liegt nach zweimaliger Sublimation bei ca. 27 %. 23 ist in THF mäßig löslich, in CS_2 hingegen gut.



5.2. Spektrometrische Untersuchungen

Das ¹H-NMR-Spektrum von $H_2AsCH_2C(CH_2As)_3$ (23) (in CS_2 ; innerer Standard TMS) zeigt erstaunlicherweise nur zwei Singulets. Das Signal bei $\delta = 1.48$ ppm (6H) kann aufgrund der Intensitätsverhältnisse, der chemischen Verschiebung und dem

Vergleich mit $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (2) den sechs Methylenprotonen des Käfiggerüstes zugeordnet werden. Die Brückenmethylenprotonen und die AsH-Protonen zeigen zufällig die gleiche chemische Verschiebung und erscheinen als Singulett bei $\delta = 2.34$ ppm (4H). Die Integrationswerte entsprechen exakt den erwarteten Werten.

Im Massenspektrum von 23 (Tab. 29) ist das Molekülion mit großer Intensität zu beobachten. Das weitere Fragmentierungsverhalten von 23 ist einerseits bestimmt durch die Abspaltung des Substituenten in 4-Stellung, wobei das Ion $\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$ (279) entsteht, andererseits aber durch die Bildung von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$ (294) selbst. So sind im Massenspektrum von 23 auch alle Fragmentionen zu finden, die im Massenspektrum von 2 auftreten.

Tab. 29. Massenspektrum von $\text{H}_2\text{AsCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (23) Direkt-einlaß 25°C , Quellentemperatur 170°C .

Ion	m/e	rel. Int.
$\text{H}_2\text{AsCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	370	87.5
$\text{CH}_2\text{As}_4\text{H}^+ / \text{CH}_3\text{As}_4^+$	315	2.5
CH_2As_4^+	314	2.5
As_4H^+	301	9.2
As_4^+	300	10.0
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	294	27.9
$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	293	45.8
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	279	20.8
CH_2As_3^+	239	7.9
As_3H^+	226	5.4

Fortsetzung von Tab. 29.

Ion	m/e	rel. Int.
As_3^+	225	100.0
CHAs_2^+	163	7.9
As_2H^+	151	7.5
As_2^+	150	9.6
$\text{H}_2\text{AsCH}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3^+$	145	4.6
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}^+$	144	11.7
$\text{C}_5\text{H}_8\text{As}^+$	143	28.3
$\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}^+$	129	27.1
$\text{C}_2\text{H}_2\text{As}^+$	101	13.3
CH_2As^+	89	22.9
AsH_2^+	77	2.9
AsH^+	76	3.8
As^+	75	6.2
C_5H_9^+	69	14.2
C_5H_7^+	67	17.5

Die charakteristischen Schwingungsbanden von 23 sind in Tab. 30 aufgeführt. Zum Vergleich und als Zuordnungshilfe dienten die Spektren von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (2) [38]. Die Raman-Spektren von 2 und 23 sind im Bereich unterhalb von 420 cm^{-1} nahezu identisch; als intensivste Bande ist die $\nu(\text{As}_3)$ bei ca. 300 cm^{-1} zu beobachten. Die Zuordnungen können insgesamt als sicher angesehen werden. Abb. 16 zeigt das Raman-Spektrum von 23 im Bereich von $100 - 600\text{ cm}^{-1}$.

Tab. 30. Charakteristische Schwingungsbanden von $\text{H}_2\text{AsCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (23) in cm^{-1} .

Spektrum:	IR	Raman
Phase:	KBr/Nujol ^{a)}	fest
$\nu(\text{CH}_2)$		2946 s-m
	2935 s	2937 s-m
		2904 m
	2895 s	2896 m
$\nu(\text{AsH}_2)$		2083 s-m, Sch]
	2075 m	2075 s-m
$\delta(\text{CH}_2)$		1402 s
	1390 s	1393 s
		1275 s
$\delta(\text{C-C-H})$	1242 s-m	1245 s, br
$\delta(\text{C-C-H}_2)$	1200 ss	1202 s-m
	1178 s-m	1178 s
	1143 s	
	1131 s-m	1134 ss
	1115 ss	1122 ss
	1103 s-m	1106 ss
$\nu(\text{CC})$	1030 ss	1034 s
	987 s-m	993 s
	957 s-m	960 s
	850 s-m	854 ss

Fortsetzung von Tab. 30.

Spektrum:	IR	Raman
Phase:	KBr/Nujol ^{a)}	fest
$\delta(\text{As-C-H})$	821 s-m	825 ss
	780 ss	782 s
	762 ss	
	740 s	746 ss
$\nu(\text{AsC})$?		692 s-m
Käfigdeform. und	650 m]	650 s
	640 m] br	631 s
$\nu(\text{AsC})$	612 s-m	
	560 s-m	562 s
	548 s-m	550 ss
$\delta(\text{CC}_4)$		442 s, br
$\delta(\text{C-C-C})$		416 ss
	392 ss	396 s-m
$\nu(\text{As}_3) (A_1)$		303 sst
$\delta(\text{CH}_2\text{-C-CH}_2)$		265 s-m
		247 s-m
$\nu(\text{As}_3) (E)$		216 m-st
		190 s-m

Abkürzungen wie in Tab. 4.

a) Unterhalb 650 cm^{-1} 23 in Nujol suspendiert.

Das $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 23 (in $\text{CS}_2/d_8\text{-THF}$) zeigt vier Signale: $\delta = 18.63 \text{ ppm}$ (C_4); 26.30; 26.48 ppm (CH_2AsH_2) und 42.96 ppm ($\text{C}_3, \text{C}_5, \text{C}_7$). Die Aufspaltung des Signals der CH_2AsH_2 -Gruppe kann auch auf einer möglichen Zersetzung von 23 während der Messung beruhen. Die Bezifferung der C-Atome bezieht sich auf die Abb. in Gl. (33).

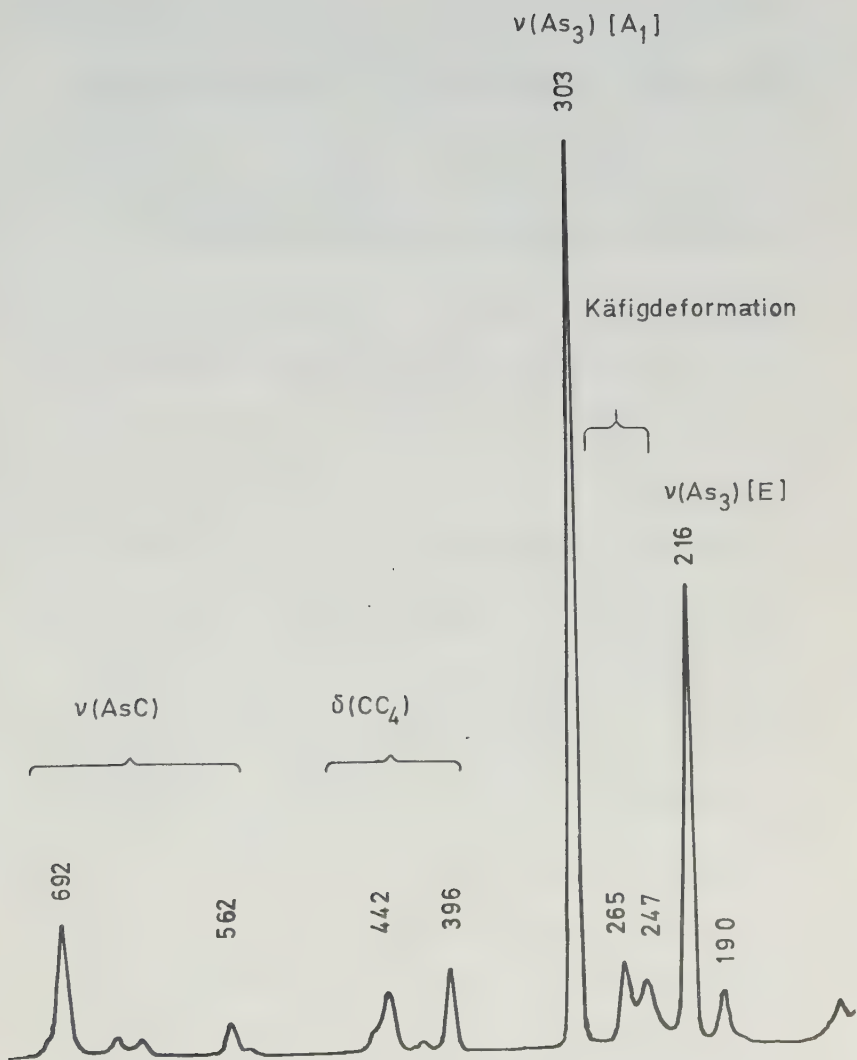


Abb. 16. Ramanspektrum von $\text{H}_2\text{AsCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (23) im Bereich von $600 - 100 \text{ cm}^{-1}$.

V. KAPITEL

Komplexchemische Untersuchungen an Arsen-Käfigverbindungen

1. Chrom-, Molybdän- und Wolframcarbonyl-Komplexe des 7-Methyl-1.3.5-triarsa-2.4.9-trioxa-adamantans

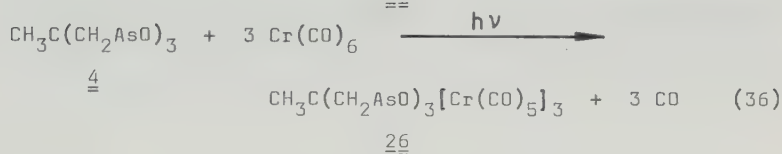
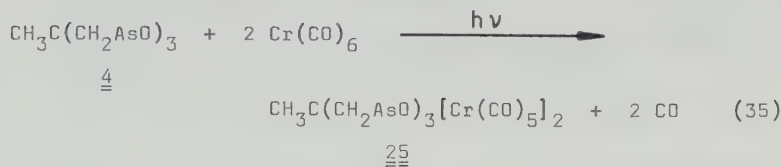
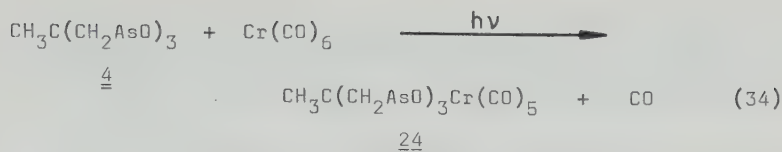
1.1. Einleitung

In diesem Kapitel wird das komplexchemische Verhalten des methylsubstituierten Triarsa-trioxa-adamantans (4) gegenüber den Metallhexacarbonylen der Metalle der 6. Nebengruppe beschrieben [80]. Über das Reaktionsverhalten der Adamantan-ähnlichen Käfigverbindungen P_4O_6 und P_4O_7 gegenüber Nickel-, Eisen-, Chrom-, Molybdän- und Wolframcarbonyl wurde vereinzelt schon früher [81], insbesondere aber in den letzten Jahren [82 - 84] berichtet. Von 4 ist zu erwarten, daß es gegenüber den Metallhexacarbonylen mit den weichen As-Donatoren als maximal dreizähniger, nicht chelatisierender Ligand wirkt.

1.2. Präparative Ergebnisse

1.2.1. Metallpentacarbonyl-Komplexe

Bestrahlt man äquimolare Lösungen von 4 und $Cr(CO)_6$ in THF mit UV-Licht, so erhält man entsprechend den Gln. (34 - 36) die Chrompentacarbonyl-Derivate 24 - 26 in guten Ausbeuten. In ihnen wirkt 4 als ein-, zwei- und dreizähniger Ligand.



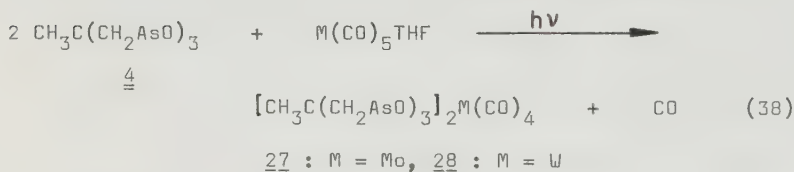
Während 26 absolut rein erhalten wird, sind 24 und 25 nur dann weitestgehend frei von Verunreinigungen an $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3]_2\text{Cr}(\text{CO})_4$ zu synthetisieren, wenn die Reaktionen (34) und (35) in großer Verdünnung durchgeführt werden. Trotz Umkristallisationen aus Methylenchlorid/Petrolether waren 24 und 25 immer noch mit Spuren $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3]_2\text{Cr}(\text{CO})_4$, erkenntlich an der schwachen IR-aktiven $\nu(\text{CO}) A_1^2$ bei ca. 2035 cm^{-1} (Tab. 36 - 38; S. 114 - 119), verunreinigt. Allerdings konnten diese Verunreinigungen nur noch IR-spektroskopisch, nicht aber durch Elementaranalyse nachgewiesen werden. Versuche, diese Verunreinigungen durch chromatographische Verfahren zu entfernen, führten nicht zum Erfolg, da sich 24 und 25 an den Säulenfüllmaterialien zersetzten.

Analoge Umsetzungen wie mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wurden auch von 4 mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_6$ durchgeführt. Überraschenderweise treten die zu erwartenden $\text{M}(\text{CO})_5$ -Derivate ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) aber nur als

Nebenprodukte auf. Als Hauptprodukte isoliert man die Komplexe $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3]_2\text{M}(\text{CO})_4$ ($\underline{\underline{27}}$: M = Mo, $\underline{\underline{28}}$: M = W).

1.2.2. Metalltetracarbonyl-Komplexe

Zur gezielten Synthese der Metall-tetracarbonyl-Komplexe $\underline{\underline{27}}$ und $\underline{\underline{28}}$ wird eine Lösung von $\underline{\underline{4}}$ und $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bzw. $\text{W}(\text{CO})_6$ in THF (Molverhältnis 2:1) mit UV-Licht bestrahlt. Die Reaktion verläuft unter CO-Eliminierung entsprechend Gl. (37) und (38) ab.



Auf das Problem der für $\underline{\underline{27}}$ und $\underline{\underline{28}}$ möglichen cis-trans-Isomerie wird bei der Diskussion der Schwingungs- und ^{13}C -NMR-Spektren dieser Verbindungen eingegangen. Die Tetracarbonyl-Komplexe $\underline{\underline{27}}$ und $\underline{\underline{28}}$ sind im Vergleich zu den Pentacarbonylderivaten $\underline{\underline{24}}$ - $\underline{\underline{26}}$ in CH_2Cl_2 , THF, Aceton nur mäßig löslich und können nicht durch Umkristallisation gereinigt werden. Sie waren meist, wie die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen ergaben (Tab. 39 u. 40; S. 125 - 130), mit Spuren der jeweiligen $\text{M}(\text{CO})_5$ -Derivate verunreinigt (erkenntlich an der $\nu(\text{CO})$ A_1^2 bei ca. 2080 cm^{-1}). Allerdings erwiesen sich diese Verun-

reinigungen als so gering, daß sie elementaranalytisch nicht ins Gewicht fielen. Die Tetracarbonylderivate 27 und 28 konnten im Massenspektrometer nicht unzersetzt verdampft werden. Der monomolekulare Bau von 27 und 28 wurde jedoch durch osmotrische Bestimmungen der relativen Molmassen sichergestellt. Zur strukturellen Charakterisierung der $M(CO)_4$ -Derivate 27 und 28, wurden die Festkörper-IR- und Raman-Spektren sowie IR-Lösungsspektren, ^{13}C -NMR- und 1H -NMR-Spektren herangezogen. Versuche entsprechend den Gleichungen (37) und (38) auch $Cr(CO)_6$ mit THF und 4 zu $[CH_3C(CH_2AsO)_3]_2Cr(CO)_4$ umzusetzen, führten nicht zu einem einheitlichen Produkt. Man erhält immer eine Mischung aus $Cr(CO)_4$ - und $Cr(CO)_5$ -Derivaten. Aufgrund der ähnlichen Löslichkeiten der beiden Derivate in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln, ist es nicht möglich, die beiden Verbindungen von einander zu trennen. Bei säulenchromatographischen Trennverfahren tritt Zersetzung an den Säulenfüllmaterialien ein.

1.2.3. Metalltricarbonyl-Komplexe

Hier gelang es nur einen Molybdäntricarbonylkomplex mit 4 als Liganden zu erhalten. Dabei wurde nicht wie bisher, von dem entsprechenden Metallcarbonyl ausgegangen, sondern $C_7H_8Mo(CO)_3$ (C_7H_8 = 1.3.5-Cycloheptatrien) mit 4 umgesetzt. Zu der roten Lösung von $C_7H_8Mo(CO)_3$ in Petrolether/ CH_2Cl_2 wird bei ca. $40^\circ C$ solange $CH_3C(CH_2AsO)_3$ (4) zugegeben, bis die rote Lösung entfärbt ist. Man erhält ein weißes Produkt, das vorwiegend, wie das IR-Spektrum zeigt, aus $[fac-CH_3C(CH_2AsO)_3Mo(CO)_3]_n$ (29) besteht. Die Unlöslichkeit von 29 in den

gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln weist auf eine polymere Struktur hin. Infolgedessen konnte die Verbindung nicht eingehender untersucht werden. Sie wurde lediglich durch das IR-Festkörper-Spektrum (Tab. 41) charakterisiert. Es hat sich gezeigt, daß 29 durch eine geringe Menge eines cis- oder trans-Mo(CO)₄-Derivats verunreinigt ist. Man erkennt es an der schwachen, aber scharfen $\nu(\text{CO}) A_1^2$ bei 2040 cm^{-1} (Tab. 41; S. 134). Diese Verunreinigung ist analytisch feststellbar.

1.3. Massenspektren

Die Verbindungen $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_n$ ($n = 1 - 3$) ließen sich im Direkteinlaß unzersetzt zwischen 90° und 130° C verdampfen. Sie zeigen (Tab. 31 - 33) dabei die für Metallcarbonylderivate charakteristische primäre, stufenweise Abspaltung von CO aus dem Molekülion. Eine Konkurrenzreaktion zur CO-Abspaltung wird nicht beobachtet (Abb. 17). Dies spricht für eine vergleichsweise große Stabilität der Adamantane. In allen Komplexen besitzt das $\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ -Ion die größte Intensität. Es fragmentiert ähnlich dem nicht komplexgebundenen $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ [29].

Tab. 31. Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5$ (24). Direkteinlaß 100°C , Quellentemperatur 200°C .

Ion	m/e	rel. Int.
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5^+$	534	5.4
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_4^+$	506	0.3
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_3^+$	478	4.4
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_2^+$	450	2.5
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})^+$	422	14.2
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}^+$	394	17.7
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3^+$	342	6.5
$\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3^+$	327	100.0
$\text{As}_3\text{O}_3\text{Cr}^+$	325	1.5
$\text{C}(\text{CH}_2)(\text{CH})_2\text{As}_3\text{O}_2^+$	309	4.9
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	294	3.0
$\text{CH}_2(\text{As}_3\text{O}_3)^+$	287	1.1
As_3O_3^+	273	21.5

Die Cr-haltigen Ionen beziehen sich auf Peaks mit dem ^{52}Cr -Isotop.

Tab. 32. Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (25). Direkteinlaß 90°C , Quellentemperatur 200°C .

Ion	m/e	rel. Int.
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2^+$	726	1.9
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{CO})_4^+$	698	<0.1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{CO})_3^+$	670	0.2

Fortsetzung von Tab. 32.

Ion	m/e	rel. Int.
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{CO})_2^+$	642	0.2
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{CO})^+$	614	1.8
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cr}^+$	586	2.8
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_4\text{Cr}^+$	558	1.1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5^+$	534	13.9
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Cr}^+$	530	1.2
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_4^+$	506	0.9
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Cr}^+$	502	2.8
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_3^+$	478	11.1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})\text{Cr}^+$	474	2.3
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_2^+$	450	8.3
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}_2^+$	446	0.2
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})^+$	422	44.4
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}^+$	394	47.2
$\text{As}_3\text{O}_3\text{Cr}_2^+$	377	1.1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$	342	5.6
$\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$	327	100.0
$\text{As}_3\text{O}_3\text{Cr}^+$	325	2.8
$\text{C}(\text{CH}_2)(\text{CH})_2\text{As}_3\text{O}_2^+$	309	5.6
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	294	16.7
$\text{CH}_2(\text{As}_3\text{O}_3)^+$	287	1.5
$\text{As}_2\text{O}_2\text{Cr}_2^+$	286	0.2
As_3O_3^+	273	44.4

Die Cr-haltigen Ionen beziehen sich auf Peaks mit dem ^{52}Cr -Isotop.

Tab. 33. Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_3$ (26). Direkteinlaß 130°C , Quellentemperatur 240°C .

Ion	m/e	rel. Int.
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_3^+$	918	0.3
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{Cr}(\text{CO})_4^+$	890	<0.1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{Cr}(\text{CO})_3^+$	862	<0.1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{Cr}(\text{CO})_2^+$	834	<0.1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{Cr}(\text{CO})^+$	806	<0.1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{Cr}^+$	778	0.3
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{CO})_4\text{Cr}^+$	750	0.4
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2^+$	726	10.2
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Cr}^+$	722	0.2
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{CO})_4^+$	698	<0.1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Cr}^+$	694	0.2
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{CO})_3^+$	670	0.3
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{CO})\text{Cr}^+$	666	0.7
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{CO})_2^+$	642	0.9
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cr}_2^+$	638	0.7
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{CO})^+$	614	12.2
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_4\text{Cr}_2^+$	610	0.2
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cr}^+$	586	20.4
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Cr}_2^+$	582	0.4
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_4\text{Cr}^+$	558	8.2
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Cr}_2^+$	554	0.4
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5^+$	534	6.1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Cr}^+$	530	2.0

Fortsetzung von Tab. 33.

Ion	m/e	rel. Int.
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})\text{Cr}_2^+$	526	0.4
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_4^+$	506	0.9
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Cr}^+$	502	28.6
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}_3^+$	498	0.7
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_3^+$	478	6.1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})\text{Cr}^+$	474	24.5
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_2^+$	450	4.1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}_2^+$	446	18.4
$\text{As}_3\text{O}_3\text{Cr}_3^+$	429	1.2
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})^+$	422	32.7
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}^+$	394	57.1
$\text{As}_3\text{O}_3\text{Cr}_2^+$	377	1.2
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3^+$	342	2.1
$\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3^+$	327	100.0
$\text{As}_3\text{O}_3\text{Cr}^+$	325	2.1
$\text{C}(\text{CH}_2)(\text{CH})_2\text{As}_3\text{O}_2^+$	309	6.1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	294	65.3
$\text{CH}_2(\text{As}_3\text{O}_3)^+$	287	1.2
$\text{As}_2\text{O}_2\text{Cr}_2^+$	286	0.4
As_3O_3^+	273	57.1

Die Cr-haltigen Ionen beziehen sich auf Peaks mit dem ^{52}Cr -Isotop.

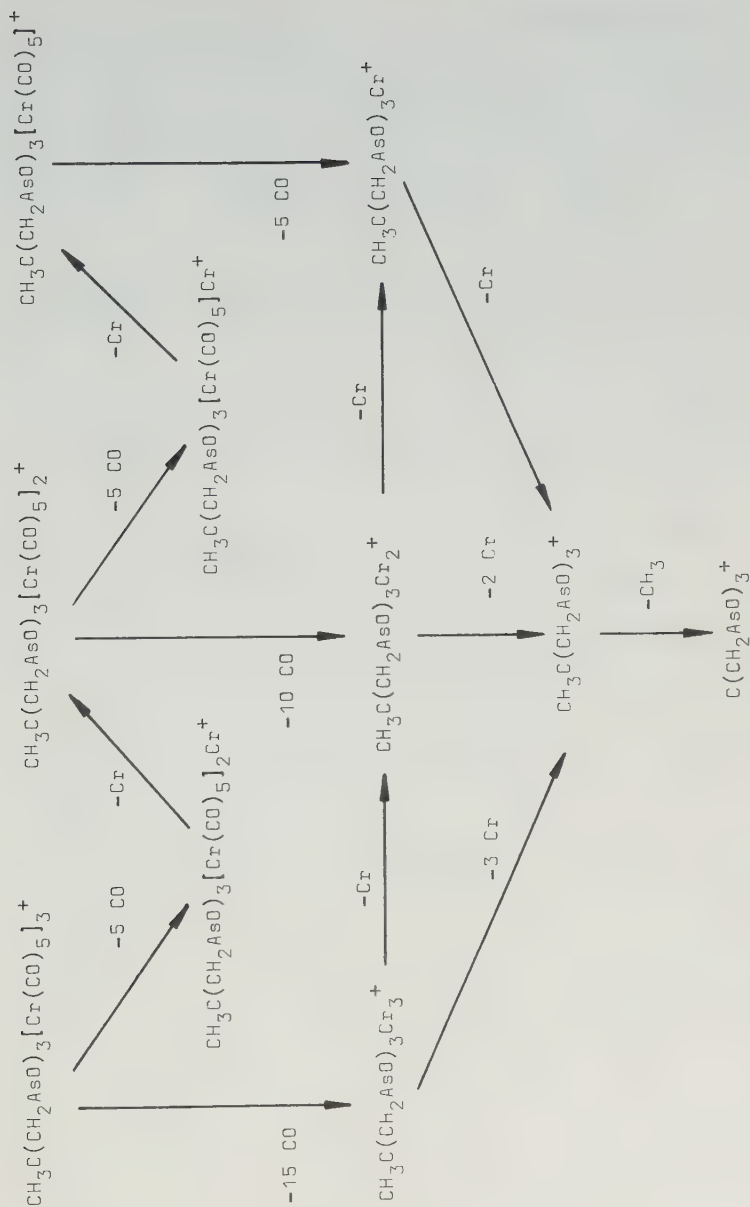


Abb. 17. Fragmentierungsschema der Komplexe 24 - 26.

1.4. ¹H-NMR-Spektren

Die wesentlichen Daten der Protonenresonanzspektren von 24 - 26 sind in Tab. 34 zusammengefaßt (innerer Standard TMS). Für die Zuordnungen wurde zum Vergleich das ¹H-NMR-Spektrum des freien Liganden 4 [29] verwendet.

Tab. 34. ¹H-NMR-Signale der Komplexe $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5$ (24), $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (25) und $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_3$ (26). (Lösungsmittel: CD_2Cl_2).

Verbindung:	<u>4</u>	<u>24</u>	<u>25</u>	<u>26</u>
$\delta(\text{CH}_3)$ ppm	1.06s (3H)	1.15s (3H)	1.15s (3H)	1.30s (3H)
$\delta(\text{CH}_2)$ ppm	1.94s (6H)	2.00s (4H) 2.54s (2H)	2.00s (2H) 2.50s (4H)	-- 2.54s (6H)

Hier beobachtet man eine teilweise (24, 25) bzw. vollständige Verschiebung der Signale der CH_2 -Gruppe nach tieferem Feld durch die Koordination von 4 an eine, zwei oder drei $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppen. Bei unvollständiger Koordination an einen bzw. zwei $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Reste (24 und 25) spalten die Resonanzsignale der CH_2 -Gruppen entsprechend in 2 Signale auf. Die Integrationswerte und chemische Verschiebung der CH_2 -Signale erlauben eine Entscheidung über die Koordinationsverhältnisse des Liganden 4. Die gleichen Verhältnisse werden auch bei den $\text{M}(\text{CO})_4$ -Derivaten ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) (Tab. 35) beobachtet.

Tab. 35. ^1H -NMR-Signale der Komplexe $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3]_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ (27) und $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3]_2\text{W}(\text{CO})_4$ (28). (Lösungsmittel: CD_2Cl_2).

Verbindung:	<u>4</u>	<u>27</u>	<u>28</u>
$\delta(\text{CH}_3)$ ppm	1.06s (3H)	1.20s (6H)	1.20s (6H)
$\delta(\text{CH}_2)$ ppm	1.94s (6H)	2.00s (8H)	2.00s (8H)
		2.55s (4H)	2.50s (4H)

Durch die Koordination von 4 an $\text{M}(\text{CO})_4$ -Reste beobachtet man auch hier eine Verschiebung der Signale der CH_2 -Gruppe nach tieferem Feld. Sie ist von der gleichen Größenordnung wie bei der Koordination von 4 an $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gruppen.

1.5. Schwingungsspektren

1.5.1. Metallpentacarbonyl-Komplexe

Die IR- und Raman-Banden von 24 - 26 sind mit ihren Zuordnungen in den Tabellen 36 bis 38 zusammengestellt. Zum Vergleich und als Zuordnungshilfe können die IR- und Raman-Spektren von 4 [29] und $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cr}(\text{CO})_5$ [38] herangezogen werden.

Die Charakterisierung der Banden des $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3$ -Gerüsts (in grober Näherung lokale C_{3v} -Symmetrie) erfolgte in Anlehnung an eine Arbeit von Hildbrand und Kaufmann [39], die für ein Ringsystem mit dem gleichen C-Gerüst Zuordnungen anhand einer Normalkoordinatenanalyse trafen. Weiterhin wurde bei der Zuordnung der $\nu(\text{CO})$ -Banden auf zahlreiche Literaturdaten Bezug genommen [85 - 88].

Tab. 36. Schwingungsbanden von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5$ (24)
 in cm^{-1} .

Zuordnung	IR	IR	Raman
	fest/KBr	CH_2Cl_2	fest
$\nu(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_2)$	2955 s-m		2940 ss
$(2A_1 + 3E)$	2910 s		
	2880 s		2880 s
	2860 s		
$\nu(\text{CO}) A_1^2 \rightarrow A'$	2075 st	2075 st	2075 m
	2035 s ^{a)}	2035 s ^{a)}	2035 s ^{a)}
$B_1 \rightarrow A''$	1995 Sch	2000 Sch	1998 st
$E \rightarrow A' + A''$	1965 Sch-br	1955 sst	1965 ss
$A_1^1 \rightarrow A'$	1935 st		1930 ss
$\delta(\text{CH}_3) E$	1445 s-m		1445 s
$\delta(\text{CH}_2) A_1$	1420 s		1410 s
$\delta(\text{CH}_2) E$	1390 s-m	1390 s	1390 s
$\delta(\text{CH}_3) A_1$	1373 ss		
$\delta(\text{C-C-H}_2) E$	1260 s-m		1275 s
$\delta(\text{C-C-H}_3) E$	1200 s		1200 ss
$\nu(\text{CC}) E$	1080 m	1080 s	1080 s
$\nu(\text{CC}) A_1$	1030 s		1030 s
$\nu(\text{CC}) A_1$	945 ss		
$2 \times \nu(\text{CrC}) E$	920 ss		
$\delta(\text{As-C-H}) E$	820 Sch		
$\delta(\text{As-C-H}) E$	785 Sch		787 s
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)\text{-Ring}$	755 st		745 s

Fortsetzung von Tab. 36.

Zuordnung	IR	IR	Raman
	fest/KBr	CH ₂ Cl ₂	fest
Käfigpulsation (ν_1)			685 m
$\delta(\text{CrCO}) A_1$	665 m-st	663 st	
$\delta(\text{CrCO}) E$	646 st	648 st	655 ss
$\delta(\text{CrCO}) E$	540 Sch		
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring- koord. Anteil	530 m		528 m
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring	520 m	520 ss	520 Sch
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring	490 m	490 ss	490 Sch
$\nu(\text{CrC}) E$	465 s-m	465 ss	460 m
$\nu(\text{CrC}) A_1^2$	420 s	420 ss	
Käfigpulsation (ν_2)	418 m		415 sst
Käfigpulsation (ν_2)			
-koord. Anteil	390 s-m		395 m
$\delta(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring	380 m		370 Sch
$\delta(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring koord. Anteil			308 m
$\delta(\text{CH}_2\text{-C-CH}_2) E$			281 m, br
$\delta(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring			211 m
$\nu(\text{CrAs}) A_1$			177 st

a) Verunreinigt mit einer Spur $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3]_2\text{Cr}(\text{CO})_4$.

Abkürzungen siehe Tab. 4.

Tab. 37. Schwingungsbanden von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (25)
in cm^{-1} .

Zuordnung	IR fest/KBr	IR CH_2Cl_2	Raman fest
$\nu(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_2)$ ($2A_1 + 3E$)	2950 s-m 2920 s-m 2890 s-m 2860 s-m		2950 ss, br 2890 ss, br
$\nu(\text{CO}) A_1^2 \rightarrow A'$	2080 st 2035 s ^{a)}	2080 m 2035 s ^{a)}	2076 m 2040 s ^{a)}
$B_1 \rightarrow A''$	2000 Sch	2000 s Sch	2000 m
$E \rightarrow A'$ $E \rightarrow A''$	1960 Sch	1955 sst	1995 Sch
$A_1^1 \rightarrow A'$	1920 st	1930 Sch	1925 Sch
$\delta(\text{CH}_3) E$	1450 s-m		1440 s
$\delta(\text{CH}_2) A_1$	1420 s		1420 ss
$\delta(\text{CH}_2) E$	1390 s-m	1390 s	1385 s
$\delta(\text{CH}_3) A_1$	1360 ss		
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}_2) E$	1270 m		1265 s
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}_3) E$	1205		1205 s
$\nu(\text{CC}) E$	1080 m-st	1080 s	1078 s
$\nu(\text{CC}) A_1$	1035 s		1028 s
$\nu(\text{CC}) A_1$	950		
$2 \times \nu(\text{CrC}) E$	925		
$\delta(\text{As}-\text{C}-\text{H}) E$	825 Sch		
$\delta(\text{As}-\text{C}-\text{H}) E$	790 Sch	br	
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)\text{-Ring}$	760 sst		755 s, br

Fortsetzung von Tab. 37.

Zuordnung	IR	IR	Raman
	fest/KBr	CH ₂ Cl ₂	fest
Käfigpulsation (ν_1)			685 s-m
$\delta(\text{CrCO}) A_1$	665 Sch	665 s	
$\delta(\text{CrCO}) E$	640 sst	650 s-m	655 s
$\delta(\text{CrCO}) E$	540 s		
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring-			
koord. Anteil	530 s		530 m
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring	515 s-m		520 Sch
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring	495 s		490 s Sch
$\nu(\text{CrC}) E$	460 m	465 m	452 m
$\nu(\text{CrC}) A_1^2$	421 Sch		
Käfigpulsation (ν_2)	418 m		410 Sch
Käfigpulsation (ν_2)			
-koord. Anteil	402 Sch		396 sst
$\delta(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring			370 Sch
$\delta(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring-			
koord. Anteil			310 m
$\delta(\text{CH}_2\text{-C-CH}_2) E$			280 s-m
$\delta(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring			212 s-m
$\delta(\text{CrAs}) A_1$			175 m-st

a) Verunreinigt mit einer Spur $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3]_2\text{Cr}(\text{CO})_4$.

Abkürzungen siehe Tab. 4.

Tab. 38. Schwingungsbanden von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_3$ (26)
in cm^{-1} .

Zuordnung	IR fest/KBr	IR CH_2Cl_2	Raman fest
$\nu(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_2)$ ($2A_1 + 3E$)	2945 s 2910 s 2890 ss 2855 s 2805 ss		2950 s 2912 s 2860 s
$\nu(\text{CO})$ $A_1^2 \rightarrow A'$ $B_1 \rightarrow A''$ $E \rightarrow \begin{matrix} A' \\ A'' \end{matrix}$ $A_1^1 \rightarrow A'$	2080 st 2010 Sch 2000 Sch 1965 Sch 1930 sst	2080 m 2005 Sch 1960 st	2073 m 2000 m-st 1989 m 1960 m 1925 s
$\delta(\text{CH}_3)$ E	1447 s-m		1450 s
$\delta(\text{CH}_2)$ A_1	1420 s		1420 s
$\delta(\text{CH}_2)$ E	1390 s-m		1390 s
$\delta(\text{C-C-H})$ A_1	1290 ss		
$\delta(\text{C-C-H}_2)$ E	1270 s-m		1270 s
$\delta(\text{C-C-H}_3)$ E	1205 ss		1210 ss
$\nu(\text{CC})$ E	1080 s-m	1080 s	1080 ss
$\nu(\text{CC})$ A_1	1030 ss		1028 s
$\nu(\text{CC})$ A_1	945 s		
$2 \times \nu(\text{CrC})$ E	920 ss		
$\delta(\text{As-C-H})$ E	825 ss		

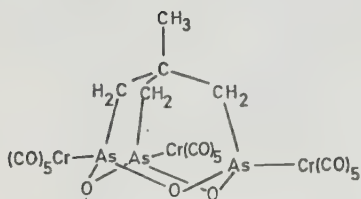
Fortsetzung von Tab. 38.

Zuordnung	IR	IR	Raman
	fest/KBr	CH ₂ Cl ₂	fest
$\delta(\text{As-C-H})$ E	810 Sch		
	790 Sch		785 ss
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring	760 sst		760 ss
Käfigpulsation (ν_1)			685 s-m
$\delta(\text{CrCO})$ A ₁	670 st	665 s	671 ss
$\delta(\text{CrCO})$ E	645 sst	650 s-m	655 s
$\delta(\text{CrCO})$ E		545 ss	
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring	536 m	530 ss	530 m
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring	515 m	518 ss	520 Sch
$\nu(\text{CrC})$ A ₁ ¹	460 m	465 m	464 Sch
$\nu(\text{CrC})$ E	455 Sch		452 m
$\nu(\text{CrC})$ A ₁ ²	420 s-m		
$\nu(\text{CrC})$ B ₁			412 Sch
Käfigpulsation (ν_2)	400 s		395 sst
$\delta(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring			305 m
$\delta(\text{CH}_2\text{-C-CH}_2)$ E			290 s
			275 s
$\delta(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring			210 s
$\nu(\text{CrAs})$ A ₁			175 m-st
$\delta(\text{CCrC})$ und $\delta(\text{CCrAs})$			130 st
$\delta(\text{CCrC})$			105 sst

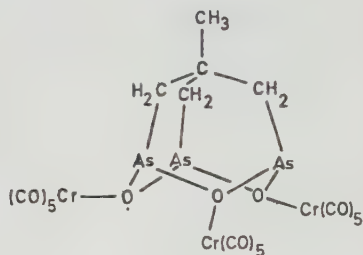
br

Abkürzungen siehe Tab. 4.

Für die Komplexe sind jeweils zwei Strukturen entsprechend einer As- oder/und O-Koordination des Liganden 4 an die $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Reste zu diskutieren (Abb. 18).



A



B

Abb. 18. Koordinationsmöglichkeiten des Liganden 4 an die $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Reste.

Bei der Koordination des methyl-substituierten Triarsa-trioxa-adamantans 4 an einen bzw. zwei $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Reste wird die $\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring des freien Liganden bei 750 cm^{-1} nur um ca. 10 cm^{-1} kurzweilig verschoben. Die $\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring des freien Liganden zwischen 520 und 485 cm^{-1} spaltet entsprechend einer teilweisen Koordination in Banden bei 530 cm^{-1} , 520 und 490 cm^{-1} auf. Auch hier tritt hinsichtlich der Lage der Bande gegenüber dem freien Liganden keine Veränderung auf. Außerdem spaltet die Käfigpulsation (ν_2) des freien Liganden

bei 415 cm^{-1} bei der teilweisen Koordination an eine bzw. zwei $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppen in zwei Banden bei ca. 418 cm^{-1} und 390 cm^{-1} auf. Lediglich die $\delta(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring des freien Liganden bei ca. 370 cm^{-1} spaltet in zwei deutlich voneinander getrennte Banden bei 370 cm^{-1} und 310 cm^{-1} auf.

Bei vollständiger Koordination von 4 an drei $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Reste beobachtet man im Vergleich mit dem Spektrum von 4 keine zusätzlichen Aufspaltungen der $\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ringschwingungen, sondern lediglich Verschiebungen zu höheren Wellenzahlen. So werden die $\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring von ca. 750 cm^{-1} (in 4) nach 760 cm^{-1} , von ca. 520 cm^{-1} (in 4) nach 530 cm^{-1} bzw. von ca. 490 cm^{-1} (in 4) nach 515 cm^{-1} verschoben, und die $\delta(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring des Liganden erfährt eine langwellige Verschiebung von ca. 365 cm^{-1} nach ca. 305 cm^{-1} . Die kurzwelligen Verschiebungen bei den $\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Banden können durch geringe Mesomerie entsprechend (Abb. 19) erklärt werden.

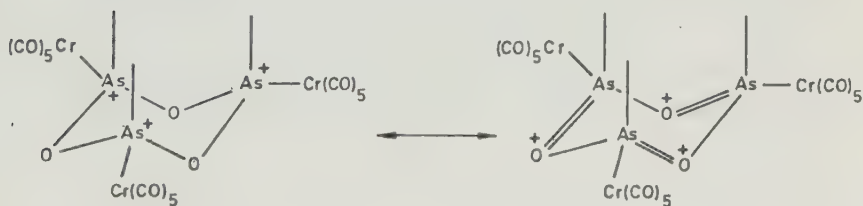


Abb. 19 Wahrscheinliche Mesomerie der Komplexe.

Aufgrund der Veränderungen bei den (As_3O_3) -Ringschwingungen kann zwischen einer As- oder/und O-Koordination des Liganden 4 nicht unterschieden werden.

Bei den Komplexen $CH_3C(CH_2AsO)_3[Cr(CO)_5]_n$ ($n = 1$ und 2) ist nicht nur für den Adamantan-Käfig, sondern eigentlich für das gesamte Komplexmolekül höchstens eine C_s -Gesamtsymmetrie zu erwarten. Für $CH_3C(CH_2AsO)_3[Cr(CO)_5]_3$ kann maximal mit einer C_{3v} -Molekülsymmetrie gerechnet werden. Die Schwingungsspektren von 24, 25 und 26 zeigen für die $AsCr(CO)_5$ -Koordinationspolyeder diese Symmetrierniedrigung nach C_s kaum, zwar findet man im $\nu(CO)$ -Bereich in den Festkörper-Raman-Spektren 5 Linien ($3A' + 2A''$), jedoch sind diese in den Festkörper-IR-Spektren nicht mehr aufgelöst und erscheinen teilweise nur als Schulter der Hauptbande bei ca. 1930 cm^{-1} . Die Bandenkonturen entsprechen eher den Erwartungen für $AsCr(CO)_5$ -Koordinationspolyeder mit einer lokalen C_{4v} -Symmetrie. Die Festkörper-IR-Spektren werden nur bis etwa 400 cm^{-1} ausgewertet. Die IR-Lösungsspektren sind wegen der mäßigen Löslichkeit von 24 - 26 in CH_2Cl_2 nur im $\nu(CO)$ -Bereich und im langwelligen Gebiet interpretierbar, da vielen Banden, insbesondere die Ligandenabsorption, zu intensitätsschwach sind, um noch in den Lösungsspektren beobachtet zu werden. Insgesamt lassen sich somit nur die Schwingungen des $AsCr(CO)_5$ -Koordinationspolyeders voll erfassen. Für diese sind, entsprechend einer lokalen C_{4v} -Symmetrie, folgende Schwingungen zu erwarten:

$$4 \quad \nu(\text{CO}): \quad 2A_1 + B_1 + E$$

$$7 \quad \delta(\text{CrCO}): A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + 3E$$

$$4 \quad \nu(\text{CrC}): \quad 2A_1 + B_1 + E$$

$$1 \quad \nu(\text{CrAs}): A_1$$

$$4 \quad \delta(\text{CCrC}): A_1 + B_2 + 2E \text{ und}$$

$$2 \quad \delta(\text{CCrAs}): B_1 + E$$

Die Schwingungen der Rassen A_1 und E sind IR- und Raman-aktiv, die der Rassen B_1 und B_2 nur Raman-aktiv und die der Rasse A_2 inaktiv. Mit Ausnahme der $\delta(\text{CCrC})$ - und $\delta(\text{CCrAs})$ -Schwingungen, die in den Bereich der Gitterschwingungen (unterhalb von 100 cm^{-1}) fallen, können alle Schwingungen des $\text{AsCr}(\text{CO})_5$ -Koordinationspolyeders zweifelsfrei zugeordnet werden (Tab. 36 - 38). Die $\nu(\text{CO})$ B_1 , die bei strenger Gültigkeit der lokalen Symmetrie IR-inaktiv sein sollte, wurde dennoch als sehr schwache Schulter der E-Bande beobachtet. Diese Anomalie, die praktisch in den IR-Spektren aller $\text{LM}(\text{CO})_5$ -Komplexe auftritt, erklären Bigorgne et al. [89] mit geringfügigen Deformationen der vier äquatorialen CO-Gruppen aus der idealen koplanaren Anordnung heraus.

In den Schwingungsspektren von den Komplexen werden eigentlich 4 IR- und 6 Raman-aktive $\delta(\text{MCO})$ -Banden erwartet, jedoch nicht alle gefunden. Die Zuordnung erfolgte nach einer für $\text{M}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ -Komplexe erstellten Normalkoordinatenanalyse [90].

Für die CrC-Valenzschwingungen findet sich eine gute Bestätigung der lokalen C_{4v} -Symmetrie. Leider werden nicht alle $\nu(\text{CrC})$ -Banden in den Festkörper-Raman-Spektren beobachtet. Hinsichtlich der Lage der $\nu(\text{CrC})$ -Banden wird für 24 - 26

eine Übereinstimmung mit den anderen $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ -Komplexen beobachtet [90, 91].

Die $\nu(\text{CrAs})$ -Schwingungen A_1 wird der starken Raman-Bande bei ca. 175 cm^{-1} zugeordnet. Diese Zuordnung stimmt in etwa mit dem Ergebnis bei dem Komplex $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cr}(\text{CO})_5$ [38] überein. Das Auffinden von jeweils einer starken (CrAs) -Valenzschwingungsbande spricht für eine Koordination von 4 über die As-Donatoren an die $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppen (Abb. 18A). Außerdem wurde bei den später zu besprechenden ^{13}C -NMR-Spektren von 24 - 28 festgestellt, daß 4 jeweils über Arsen an die Metalle koordiniert ist.

1.5.2. Metalltetracarbonyl-Komplexe

Die Schwingungsspektren der Komplexe $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3]_2\text{M}(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Mo}$, W : 27, 28) sind im $\nu(\text{CO})$ -Bereich denen von $\text{cis-M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -Komplexen (Punktgruppe C_{2v}) sehr ähnlich [92, 93]. Jedoch wird insbesondere in den IR-Spektren die sehr intensive und zugleich langwelligste vierte Bande vermißt. Insgesamt entsprechen Anzahl der Banden und deren Konturen, eher denen von $\text{trans-M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -Komplexen [93, 94]. Lediglich die Intensitäten der einzelnen Banden (Tab. 39 u. 40) sind etwas größer als man sie für $\text{trans-M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -Komplexe [94, 95] erwarten sollte. Dieses aber erscheint nicht ungewöhnlich, denn durch die großen, sperrigen Liganden 4 ist die lokale Symmetrie der Komplexe 27 und 28 sicherlich nicht mehr streng der Punktgruppe D_{4h} zuzuordnen.

Tab. 39. Schwingungsbanden von $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3]_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ (27)
in cm^{-1} .

Zuordnung	IR	IR	Raman ^{a)}
	fest/KBr	CH_2Cl_2	fest
$\nu(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_2)$ ($2A_1 + 3E$)	2940 s-m		2942 m
			2930 s-m
	2905 s		2908 s-m
	2880 s-m		2997 m
	2850 s-m		2854 s-m
	2830 Sch		
	2800 ss		
$\nu(\text{CO})$	2080 s ^{b)}	2080 ss ^{b)}	2080 s-m ^{b)}
A_{1g} bzw. A_g bzw. A_1	2040 s-m	2040 s	2040 m
			2004 s-m ^{b)}
B_{1g} bzw. B_g bzw. A_1	1950 Sch	1955 m-st	1960 s-m
E_u bzw. A_u bzw. B_1		1935 m-st	1928 ss
B_u bzw. B_2	1920 st		1892 s
$\delta(\text{CH}_3)$ E	1445 s-m		1442 s
$\delta(\text{CH}_2)$ A_1	1420 s-m		1416 ss
$\delta(\text{CH}_2)$ E	1390 s-m	1390 s	1390 s
$\delta(\text{CH}_3)$ A_1	1362 ss		
$\delta(\text{C-C-H})$ A_1	1275 s-m		1272 s
$\delta(\text{C-C-H}_2)$ E	1260 m		1258 s
	1230 sSch		
$\delta(\text{C-C-H}_3)$ E	1201 Sch		1201 ss
	1195 s-m	1195 ss	

Fortsetzung von Tab. 39.

Zuordnung	IR	IR	Raman ^{a)}
	fest/KBr	CH ₂ Cl ₂	fest
$\delta(\text{C-C-H})$ $A_2 \rightarrow A''$	1095 sSch		
$\nu(\text{CC})$ E	1080 m-st 1060 sSch	1080 s	1087 s
$\nu(\text{CC})$ A_1	1030 s		1032 s
$\nu(\text{CC})$ A_1'	950 s-m		
$\delta(\text{As-C-H})$ E	820 sSch		
$\delta(\text{As-C-H})$ E	790 m-st	br	790 s
$\delta(\text{As}_3\text{O}_3)\text{-Ring}$	750 sst		743 s
Käfigpulsation (ν_1)	675 sSch		677 m
$\delta(\text{MoCO})$	630 s-m 603 s-m	650 ss 600 ss	625 ss
	580 s-m 570 Sch	585 ss	595 ss 560 ss
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)\text{-Ring}$	520 sst	520 s	520 s-m
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)\text{-Ring}$	489 sst	505 s	495 s
$\nu(\text{MoC})$	455 ss 440 Sch	460 ss, br 425 Sch	
Käfigpulsation (ν_2)	418 m	415 s	440 sSch 415 sst
$\nu(\text{MoC})$	405 Sch	405 Sch	
$\nu(\text{MoC})$	388 s	388 ss	390 ss
$\delta(\text{As}_3\text{O}_3)\text{-Ring}$	378 m- 372 m-	378 ss 372 ss	381. Sch 370 m

Fortsetzung von Tab. 39.

Zuordnung	IR	IR	Raman ^{a)}
	fest/KBr	CH ₂ Cl ₂	fest
$\delta(\text{As}_3\text{O}_3)\text{-Ring}$			
koord. Anteil			301 s
$\delta(\text{CH}_2\text{-C-CH}_2)$ E			281 m-st
			275 Sch
$\delta(\text{As}_3\text{O}_3)\text{-Ring}$			230 ss
			208 m
$\nu(\text{MoAs})$?			160 s
			110 Sch
$\delta(\text{CMoC})$			95 s-m
			90 Sch

a) Raman-Spektrum, oberhalb 1800 cm⁻¹: mit Ar-Laser aufgenommen, unterhalb 1800 cm⁻¹: mit Kr-Laser aufgenommen.

b) verunreinigt mit Spuren von Mo(CO)₅-Derivaten.

Abkürzungen siehe Tab. 4.

Tab. 4G. Schwingungsspektren von $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsD})_3]_2\text{W}(\text{CO})_4$
(28) in cm^{-1} .

Zuordnung	IR fest/KBr	IR CH_2Cl_2	Raman fest
$\nu(\text{CH}_3)$ und (CH_2) ($2A_1 + 3E$)	2940 s-m 2910 s 2880 s-m 2860 s-m		2910 ss 2890 ss 2860 ss
$\nu(\text{CO})$	2080 s-m ^{a)}	2080 ss ^{a)}	2075 ss ^{a)}
A_{1g} bzw. A_g bzw. A_1	2040 st	2040 m	2040 s-m 1995 ss 1975 ss
B_{1g} bzw. B_g bzw. A_1 E_u bzw. A_u bzw. B_1 B_u bzw. B_2	1950 Sch 1920 sst	1950 m-st 1925 st	1950 s 1920 s 1895 Sch
$\delta(\text{CH}_3) E$	1448 s-m		1450 ss
$\delta(\text{CH}_2) A_1$	1420 s		
$\delta(\text{CH}_2) E$	1390 s-m 1375 sSch	1390 s	1390 s
$\delta(\text{CH}_3) A_1$	1362 ssSch		
$\delta(\text{C-C-H}) A_1$	1270 m		
$\delta(\text{C-C-H}_2) E$	1265 m		1264 s
$\delta(\text{C-C-H}_3) E$	1200 s		
$\delta(\text{C-C-H}) A_2 \rightarrow A''$	1105 sSch		
$\nu(\text{CC}) E$	1080 m 1060 sSch	1080 s	

Fortsetzung von Tab. 40.

Zuordnung	IR	IR	Raman
	fest/KBr	CH ₂ Cl ₂	fest
$\nu(\text{CC}) A_1$	1030 s		
$\nu(\text{CC}) A_1$	950 s		971 s
$\delta(\text{As-C-H}) E$	790 Sch	} br	
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)\text{-Ring}$	750 sst		740 ss
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)\text{-Ring-koord. Anteil}$	735 stSch		
	690 Sch		688 s
Käfigpulsation (ν_1)	655 s	665 s	
	645 ss		
$\delta(\text{WCO})$	605 s		
	588 m-st	590 s-m	
	572 st	580 m	
	560 m	565 s-m	
$\nu(\text{AsC}) E$	540 Sch-	540 sSch	538 s-m
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)\text{-Ring-koord. Anteil}$	530 m	530 s-m	528 m
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)\text{-Ring}$	515 m	520 s-m	
	508 s-m	510 s-m	
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)\text{-Ring}$	495 s-m	500 s-m	
	475 Sch-		
$\nu(\text{WC})$	460 ss	460 s	
	445 Sch		450 m

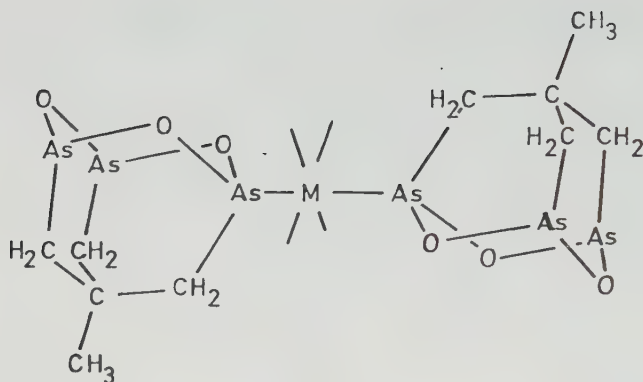
Fortsetzung von Tab. 40.

Zuordnung	IR	IR	Raman
	fest/KBr	CH ₂ Cl ₂	fest
Käfigpulsation (ν_2)	420 m	425 s	
$\nu(\text{WC})$	415 s-m	420 Sch	422 m-st
	390 s-m	395 s-m	384 Sch
$\delta(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring	380 s-m	382 s	378 s-m
$\delta(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring-			
koord. Anteil		308 s-m	302 m
$\delta(\text{CH}_2\text{-C-CH}_2)$ E		290 m	279 m
		275 Sch	
$\delta(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring			212 s-m
$\nu(\text{WAs})$			136 m
$\delta(\text{CWC})$			97 sst

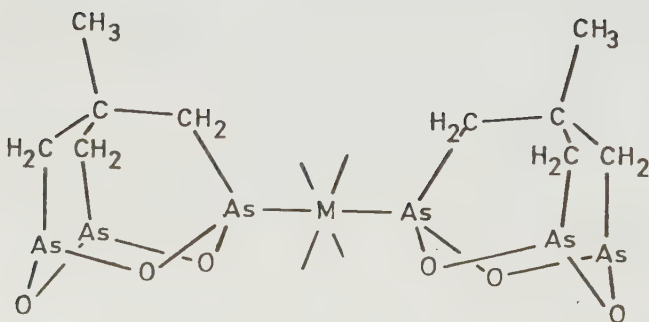
a) verunreinigt mit Spuren von $\text{W}(\text{CO})_5$ -Derivaten.

Akkürzungen siehe Tab. 4.

Durch ^{13}C -NMR-Spektren konnte weiterhin festgestellt werden, daß die Komplexe 27 und 28 in Lösung Strukturen mit trans- $\text{M}(\text{CO})_4\text{As}_2$ -Koordinationspolyeder besitzen. Dementsprechend werden die Strukturen (A) und (B) in Abb. 20 vorgeschlagen. Aufgrund der Schwingungsspektren kann zwischen den beiden Molekülsymmetrien $\text{C}_{2\text{h}}$ und $\text{C}_{2\text{v}}$ nicht unterschieden werden. Die Anzahl der $\nu(\text{CO})$ -Banden könnte am ehesten mit einer angenäherten $\text{C}_{2\text{h}}$ -Symmetrie, die Intensitäten der Banden mit einer $\text{C}_{2\text{v}}$ -Molekülsymmetrie in Einklang gebracht werden. Andererseits wird das für die $\text{C}_{2\text{h}}$ -Symmetrie zu fordernde Alternativverbot nicht strikt eingehalten. Derartige Abweichungen wurden allerdings für trans- $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -Komplexe schon verschiedentlich beobachtet [86, 94, 95]. Schließlich wird das Bild noch dadurch kompliziert, daß die Ligandenabsorption weitestgehend einer lokalen $\text{C}_{3\text{v}}$ -Symmetrie des Ligandengerüstes entsprechen. Für die $\nu(\text{CO})$ -Banden werden daher Alternativzuordnungen gemäß einer lokalen $\text{D}_{4\text{h}}$ -, $\text{C}_{2\text{h}}$ - und $\text{C}_{2\text{v}}$ -Symmetrie der trans- $\text{M}(\text{CO})_4\text{As}_2$ -Koordinationspolyeder angegeben. In Übereinstimmung mit den ^{13}C -NMR-Spektren ist anzunehmen, daß die Komplexe 27 und 28 nicht nur in Lösung, sondern auch im Festzustand die Liganden 4 in trans-Anordnung enthalten, denn die IR-Lösungs- und Festkörperspektren zeigen keine wesentlichen Unterschiede.



A (C_{2h})



B (C_{2v})

Abb. 20. Mögliche Strukturen von $[CH_3C(CH_2AsO)_3]_2M(CO)_4$
($M = Mo, W$).

1.5.3. Der Tricarbonylkomplex $[\text{fac-CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Mo(CO)}_3]_n$

Die vollständige Verdrängung des olefinischen Liganden aus $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo(CO)}_3$ [96] durch den Liganden 4 beweist das IR-Festkörper-Spektrum von 29 (Tab. 41), das keine $\nu(\text{CH})$ - bzw. $\nu(\text{CC})$ -Banden des Olefinliganden mehr zeigt. Im $\nu(\text{CO})$ -Bereich erscheinen 2 Absorptionsbanden sehr starker Intensität, wie sie für $\text{fac-As}_3\text{Mo(CO)}_3$ -Koordinationspolyeder mit einer C_{3v} -Symmetrie typisch sind. Aufgrund der analytischen Zusammensetzung ist anzunehmen, daß 29 eine Struktur besitzt, bei der jede fac-Mo(CO)_3 -Gruppe von drei verschiedenen Trioxa-triarsa-adamantan-Molekülen 4 koordiniert wird und umgekehrt jedes 4 mit den As-Donatoren an drei verschiedene fac-Mo(CO)_3 -Gruppen koordiniert. Die Unlöslichkeit der Verbindung 29 kann mit einer solchen polymeren Struktur ebenfalls in Einklang gebracht werden.

Tab. 41. IR-Banden von $[\text{fac-CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Mo}(\text{CO})_3]_n$
(29) in cm^{-1} .

Zuordnung	fest/KBr
$\nu(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_2)$	2950 s-m
($2A_1 + 3E$)	2910 s-m
	2880 s-m
	2860 s-m
$\nu(\text{CO})$	2040 s ^{a)}
A_1	1985 sst
E	1905 sst, br
$\delta(\text{CH}_3) E$	1447 s-m
$\delta(\text{CH}_2) A_1$	1420 s
$\delta(\text{CH}_2) E$	1390 s-m
$\delta(\text{CH}_3) A_1$	1370 Sch
$\delta(\text{C-C-H}) A_1$	1270 m
$\delta(\text{C-C-H}_3) E$	1200 s
$\delta(\text{C-C-H}) A_2 \rightarrow A''$	1100 Sch
$\nu(\text{CC}) E$	1080 m
$\nu(\text{CC}) A_1$	1030 ss
$\nu(\text{CC}) A_1$	950 ss
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)\text{-Ring}$	755 st
	730 st
	br
Käfigpulsation (ν_1)	650 ss

a) geringe Menge $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3]_2\text{Mo}(\text{CO})_4$.

Abkürzungen siehe Tab. 4.

1.6. ^{13}C -NMR-Spektren

In den ^{13}C -NMR-Spektren des mit $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -, $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -, und $\text{W}(\text{CO})_4$ -Fragmenten komplexierten Triarsa-adamantan-Liganden beobachtet man, daß speziell die ^{13}C -Signale der Methylen-C-Atome und des quartären C-Atoms signifikant ihre chemische Verschiebung ändern, während in allen Fällen das Methylsignal in unveränderter Lage auftritt (Tab. 42). Bei den Chromcarbonylkomplexen 24 und 25 findet man vier Singulets, 26 dagegen zeigt nur drei Singulets für den Liganden.

Tab. 42. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ (4), $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_n$ [$n = 1$ (24), 2 (25), 3 (26)] $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3]_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ (27) und $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3]_2\text{W}(\text{CO})_4$ (28), in ppm rel. TMS.

Verbdg.: <u>4</u>	<u>24</u>	<u>25</u>	<u>26</u>	<u>27</u>	<u>28</u>	
Solvens: d ₈ -THF	CD ₂ Cl ₂	CD ₂ Cl ₂	d ₈ -THF	d ₈ -THF	d ₈ -THF	
δ(-C≡)	22.9	27.5	(27.4)	-	27.1	27.8
-	-	(31.9)	31.7	35.9	-	(31.8)
δ(-CH ₃)	42.0	41.2	41.3	39.4	41.3	41.2
δ(-CH ₂ As)	43.9	43.5	43.0	-	43.9	43.4
δ(-CH ₂ AsM)		49.0	48.9	48.0	50.8	50.6
δ(CO) _{äq}		214.5	213.3	214.1	-	202.4
		(214.0)	(213.9)			
δ(CO) _{ax}		220.9	219.7	218.9	-	(197.9)
		(220.5)	(220.2)			

Dabei ist in der Reihe L , $Cr(CO)_5L$, $[Cr(CO)_5]_2L$ und $[Cr(CO)_5]_3L$ eine zunehmende Tieffeldverschiebung für das quartäre C-Atom zu beobachten, wobei die stufenweise Zunahme der chemischen Verschiebung um ca. 4 ppm deshalb überrascht, da dieses in γ -Stellung zu den Cr-Atomen steht. Dies zeigt, daß der Ligand speziell an diesem C-Atom eine erhebliche elektronische Beeinflussung erfährt. In den Spektren von 24 und 25 tritt bei 31.9 bzw. 27.4 ppm ein zusätzliches Singulett auf. Dies bedeutet, daß in Lösung neben 24 noch wenig 25 vorhanden ist und das 25 in Lösung auch etwas 24 enthält. Zwei zusätzliche Signale im ^{13}CO -Bereich bestätigen diese Annahme.

Die chemischen Verschiebungen für die äquatorial bzw. axial stehenden CO-Gruppen stimmen mit denjenigen in anderen Phosphan bzw. Arsan-Komplexen gut überein [97]. Die ^{13}C -NMR-Spektren der Tetracarbonyl-Komplexe in denen 2 Triarsaadamantan-Liganden 4 an das Metall gebunden sind zeigen, daß die Ligandenmoleküle 4 über das Arsen und nicht über den Sauerstoff an das Übergangsmetall koordiniert sind. So findet man nämlich in beiden Fällen 27 und 28 im ^{13}C - $\{^1H\}$ -Spektrum 2 Singuletts bei ca. 43 und 50 ppm, wobei ein Singulett den beiden Methylen-C-Atomen deren α -ständige Arsen-Atome unkoordiniert sind, während das andere Signal dem α -ständigen C-Atom, dessen Arsen-Atom an das Metall koordiniert ist, zugeordnet werden kann. Die relativen Intensitäten der beiden Signale verhalten sich dabei

wie 2:1 womit eindeutig die Arsen-Koordination bewiesen ist, da bei einer Sauerstoff-Koordination das Intensitätsverhältnis umgekehrt sein müßte. Da in den Komplexen 27 und 28 jeweils nur ein Übergangsmetall vorhanden ist, erscheint es plausibel, daß das quartäre C-Atom gegenüber dem im freien Liganden 4 nur noch um ca. 5 ppm nach tieferem Feld verschoben wird. Im Spektrum des Wolfram-Komplexes 28 ist darüberhinaus noch ein Signal bei 31.8 ppm zu beobachten, daß auf eine Verunreinigung zurückzuführen ist. Vermutlich liegt in Lösung neben dem $W(CO)_4L_2$ -Komplex ein weiteres Substitutionsderivat vor, bei dem der Triarsa-adamantan-Ligand zwei- $W(CO)_5$ -Reste miteinander verknüpft, da in einem solchen Fall das Signal für das quartäre C-Atom in diesem Bereich auftreten sollte, wenn man sich die Verschiebungen dieses C-Atoms in der Reihe L , $M(CO)_4L_2$, $[M(CO)_5]_2L$ und $[M(CO)_5]_3L$ ($L = \underline{4}$) betrachtet. Diese Annahme wird dadurch erhärtet, daß einerseits die übrigen Ligandensignale sehr breit sind und jeweils eine kleine Schulter aufweisen und andererseits im Bereich der CO-Resonanzsignale 2 Singulettts bei 202.4 und 197.9 ppm auftreten. Dabei kann das Signal bei tieferem Feld dem Tetracarbonylderivat und das bei höherem Feld einem Pentacarbonylfragment zugeordnet werden, da im allgemeinen die Werte der chemischen Verschiebung für die CO-Resonanzen bei Phosphan bzw. Arsan-substituierten Wolframtetracarbonyl-Komplexen bei ca. 204 - 202 ppm liegen, während die 4 äquatorial stehenden CO-Gruppen bei entsprechenden Penta-

carbonyl-Komplexen des Wolframs stets ein Signal unter 200 ppm ergeben [97]. Die beiden CO-Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{W}(\text{CO})_4\text{L}_2$ zeigen darüberhinaus, daß für die beiden Triarsa-adamantan-Moleküle eine trans-Anordnung angenommen werden muß, da das Signal bei 202.4 ppm keine Dublettstruktur zeigt, die im Falle einer cis-Anordnung auftreten sollte. Beim entsprechenden Molybdäntetracarbonyl-Komplex 27 kann im Bereich von 210 - 190 ppm kein Signal für die CO-Gruppen beobachtet werden, da der Molybdän-Komplex eine zu geringe Löslichkeit in d_8 -THF besitzt.

2. Über einen kationischen Eisenthio carbonyl-Komplex mit einem Organocyclotriarsan als Liganden

Die Komplexchemie des all-cis-Organocyclotriarsans 4-Methyl-1.2.6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (2) [31, 32] wurde in den letzten Jahren eingehend untersucht [38, 98, 99, 100]. Bisher wurden jedoch nur Neutralkomplexe dargestellt.

2.1. Präparative Ergebnisse

Bestrahlt man eine Lösung von $[(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CS})]\text{PF}_6$ (30) [101] und 2 im Molverhältnis 1:1 oder 1:2 in Aceton mit UV-Licht, so entsteht unter Eliminierung allen Kohlenmonoxids der ionische Komplex $[(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_2\text{As})_3\}(\text{CS})\{(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}\}]\text{PF}_6$ (31) [102]. Die neue Verbindung fällt als braunes Pulver an, das in fast allen organi-

·schen Solventien nur eine geringe Löslichkeit aufweist.
Lediglich in Aceton ist 31 mäßig löslich.

2.2. Spektrometrische Untersuchungen

Das ^1H -NMR-Spektrum konnte wegen der geringen Löslichkeit von 31 nur qualitativ ausgewertet werden. Eine Integration der Signale war wegen der notwendigen großen Verstärkung nicht zuverlässig. Insgesamt zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von 31 (in CDCl_3 ; innerer Standard TMS) zwei Signale des koordinierten Arsenkäfigs 2 [32]: $\delta = 1.33 \text{ ppm}$ (m, CH_2), sowie ein Signal des koordinierten Acetons $\delta = 2.10 \text{ ppm}$ (m, CH_3) und des C_5H_5 -Ringes $\delta = 5.13 \text{ ppm}$ (s). Die charakteristischen IR-Absorptionen von 31 sind in Tab. 43 denen der Ausgangsverbindung 30 gegenübergestellt.

Tab. 43. Charakteristische IR-Absorptionen von 30 und 31 (in cm^{-1}). (Die Substanzen wurden in KBr gepreßt).

Zuordnung	<u>30</u>	<u>31</u>
$\nu(\text{CH}) (\text{C}_5\text{H}_5)$	3120 m	3110 s, br
$\nu(\text{CH})$ aliph.		2950 s
		2915 s, br
		2860 s, br
$\nu(\text{CO})$	2110 Sch 2100 st 2070 st	
$\nu(\text{CO})$ (Aceton)		1700 s-m
$\nu(\text{CS})$	1359 st	1270 st
$\nu(\text{PF}_6)$	840 sst	840 sst

Bemerkenswert erscheint die große, langwellige Verschiebung der $\nu(\text{CS})$ um fast 100 Wellenzahlen beim Übergang von 30 nach 31. Nach Siebert[103] läßt sich für die CS-Bindung in 31 ein Bindungsgrad von zwei abschätzen, d.h. es liegt nahezu eine Doppelbindung vor.

Leitfähigkeitsmessungen in Aceton beweisen den 1:1 -Elektrolytcharakter von 31 : $\nu = 1093 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Lambda = 79.7 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Die vorliegenden Daten, ebenso die Elementaranalyse, stehen mit dem Strukturvorschlag für 31 im Einklang (Abb. 21).

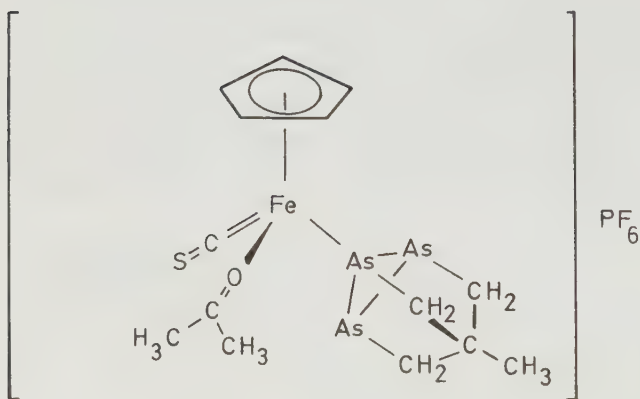


Abb. 21. Strukturvorschlag für 31.

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

1. Allgemeine Vorbemerkungen

Sämtliche Versuche, ausgenommen die zur Darstellung der Arsonsäuren, wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in reiner Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Der gereinigte Stickstoff mit einem Sauerstoffgehalt unter 10 ppm wurde mit Molekularsieb (Porengröße 400 ppm; Fa. Merck, Darmstadt) nachgetrocknet.

Als Reaktionsgefäße dienten vorwiegend Schlenkrohre, die durch mehrmaliges Evakuieren und Spülen mit gereinigtem Stickstoff sauerstoff- und feuchtigkeitsfrei gemacht wurden. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und N_2 -gesättigt.

Die Destillation der Verbindungen 8, 9, 12, 13, und 20 erfolgte mit einer "Schirmdestille" (Abb. 22).

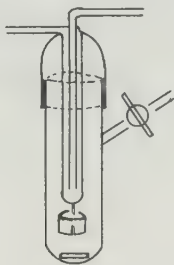


Abb. 22. Apparatur zur Destillation der Verbindungen 8, 9, 12, 13 und 20.

C, H und N wurden mikroanalytisch bestimmt. Die Arsen-, Schwefel und Selenanalysen führte die Fa. Dornis & Kolbe, Mikroanalytisches Laboratorium, Mülheim/Ruhr durch.

Alle Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren ermittelt und sind unkorrigiert.

2. Bemerkungen zu den Messungen

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit dem Infrarot-Spektralphotometer IMR 16 der Fa. Zeiss, bzw. mit einem Beckman-IR-12-Doppelstrahlspektrometer. Die FIR-Spektren wurden mit einem Beckman-Fourier-Spektralphotometer IR 720 A, die Raman-Spektren mit einem Cary 82 Laser-Raman-Spektrometer (Varian) aufgenommen. Verwendet wurde ein Kryptonlaser (Erregerlinie 647,1 nm) oder ein Argonlaser (Erregerlinie 514,5 nm) der Fa. Spectra Physics. Zur Registrierung der ¹H-NMR-Spektren diente ein Gerät der Fa. Jeol: Modell JNM-C-60 HL, bzw. Modell JNM-PMX-60, während für die ¹³C-NMR-Spektren das Modell JNM-PS-100 mit Nicolet-Rechner Typ 1080 verwendet wurde. Die Massenspektren wurden mit den Spektrometern der Fa. Varian MAT, Modell CH-5, bzw. 212, (IXE-5 Quelle) (70 eV) aufgenommen. Die Bestimmung der Molmasse erfolgte mit einem Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer. Weiterhin wurde das Leitfähigkeitsmeßgerät LF 39 der Fa. WTW, Weilheim verwendet.

Experimentelle Angaben zur Strukturbestimmung

Filmaufnahmen ergaben für $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsS})_3$ (5) eine monokline Zelle mit den durch Vierkreisdiffraktometer-Messungen (Least-squares-Verfeinerung auf der Basis von 25 Reflexen) bei 298 K verfeinerten Gitterkonstanten $a = 1346.3(3)$; $b = 1104.0(3)$; $c = 718.5(2)$ pm; $\beta = 92.31(3)^\circ$. Aus den Auslöschungen ($h0l$ nur mit $h + l = 2n$; $0k0$ nur mit $k = 2n$ vorhanden) ergab sich die charakteristische Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14, Normalaufstellung $P2_1/c$). Die pyknometrisch bestimmte Dichte $\rho_{\text{pyk}} = 2.38 \text{ g cm}^{-3}$ stimmt gut mit der für $Z = 4$ Formeleinheiten von 5 berechneten Dichte $\rho_{\text{Rö}} = 2.43 \text{ g cm}^{-3}$ überein.

Für die Strukturbestimmung wurden an einem Einkristall in Form einer quadratischen Pyramide (alle Kantenlängen ca. 0,3 mm; $\mu \cdot r \approx 2.9$) im Bereich bis 23° ($\sin \theta / \lambda = 0.0055 \text{ pm}^{-1}$) der vollen Reflexionskugel die Intensitäten von 4780 Reflexen auf einem Philips-Vierkreisdiffraktometer (Typ PW 1100; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung; $\lambda = 71.07$ pm; Graphit-Monochromator; $\omega - 2\theta$ Scan-Verfahren, Szintillationszähler; Impulshöhen-diskriminator; 3 Referenzreflexe nach jeweils 50 Reflexen; Meßgeschwindigkeit $0.15^\circ \text{ s}^{-1}$; Scanbereich $(0.9 + 0.2 \tan \theta)^\circ$) gemessen. Die Daten wurden durch LP-Korrekturen zu Struktur-faktoren reduziert und die symmetrieäquivalenten Reflexe gemittelt, so daß für die Strukturbestimmung ein Satz von 1376 unabhängigen Daten zur Verfügung stand, davon hatten 198 Reflexe einen Wert $F_0 < 3\sigma$. Eine Extinktionskorrektur wurde im Endstadium der Verfeinerung empirisch nach

$F_k = F_0 (1 + gF^2/\sin\theta)$ mit $g = 1.17 \cdot 10^{-7}$ durchgeführt. Das Modell der Struktur wurde mit direkten Methoden entwickelt und die Koordinaten der Atome zunächst mit isotropen anschließend mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die H-Atome des Moleküls konnten nicht lokalisiert werden. Bei der Verfeinerung wurde der Ausdruck $w(|F_0| - |F_c|)^2$ minimalisiert, wobei das Gewichtsschema auf den statistischen Fehlern der Zählraten basierte. Die Koeffizienten zur Berechnung der Atomformfaktoren wurden den Internationalen Tabellen [104] entnommen. Als R-Werte resultieren $R_k = 0,0589$ und $R_w = 0,0787$ mit $R_k = \Sigma (|F_0| - |F_c|) / \Sigma |F_0|$ und $R_w = [\Sigma w(|F_0| - |F_c|)^2 / \Sigma w F_0^2]^{1/2}$. In der Tab. 44 sind die Lageparameter der Atome mit Ausnahme der H-Atome zusammengefaßt. Eine Liste der Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren und der Strukturfaktoren ist bei den Autoren zu erhalten. Die Rechnungen wurden mit dem Programmsystem SHELX 76 [105] auf der Rechenanlage Cyber 172 des Regionalen Rechenzentrums Erlangen durchgeführt.

Tab. 44. Lageparameter der Atome von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsS})_3$.

Atom	X/A	Y/B	Z/C
As1	0,2558(1)	0,2608(1)	0,4760(2)
As2	0,0651(1)	0,4712(1)	0,2982(2)
As3	0,2043(1)	0,2882(1)	-0,0231(2)
S1	0,1369(2)	0,4710(3)	0,0220(4)
S2	0,3251(2)	0,2715(3)	0,1988(5)
S3	0,1902(2)	0,4456(3)	0,5118(4)
C1	0,1354(7)	0,1620(9)	0,4163(13)
C2	0,0025(7)	0,3108(8)	0,2972(14)
C3	0,0989(8)	0,1826(9)	0,0697(14)
C4	0,0587(7)	0,1920(8)	0,2649(14)
C5	-0,0195(7)	0,0879(9)	0,2774(15)

Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimale in Klammern.

3. Ausgangsverbindungen

$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ (1) [28], $\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_4$ (21) [27], $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CS})][\text{PF}_6]$ (30) [101] und $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ [106, 107] wurden, wie in der Literatur beschrieben, dargestellt.

Triethylamin, i-Propylamin, n-Butylamin, Anilin, Malonsäurediethylester und Malonsäuredimethylester wurden vor ihrer Verwendung destilliert und mit N_2 gesättigt.

4. Beschreibung der Versuche

4.1. 7-Methyl-1.3.5-triarsa-2.4.9-trioxaadamantan (4)

Zu einer siedenden Lösung von 7,3 g (6.9 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ in 120 ml THF setzt man soviel H_2O zu, bis sich die orangegelbe Reaktionslösung völlig entfärbt hat. Beim langsamen Erkalten fällt 4 in weißen kristallinen Nadeln an. Man filtriert ab (G3) und wäscht 4 viermal mit ca. 20 ml H_2O und einmal mit sehr wenig THF nach. Nach dem Trocknen im Hochvak. ist das Produkt analysenrein. 4 ist sehr gut löslich in THF, mäßig löslich in Methanol. Ausbeute 1.8 g (76.1% d. Th.). Schmp.: 249°C .

$\text{C}_5\text{H}_9\text{As}_3\text{O}_3$ (341.9)

Ber. C 17.57 H 2.65,

Gef. C 17.57 H 2.58.

Molmasse osmometr. in THF: 362.

4.2. 7-Methyl-1.3.5-triarsa-2.4.9-trithiaadamantan (5)

a) Man leitet in eine Lösung von 6.8 g (6.4 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ in 115 ml THF H_2S ein, welches mit Molekularsieb Porendurchmesser 400 ppm) getrocknet wurde. Nach etwa 15 min beginnt 5 in gelben Kristallen auszufallen. Das Produkt wird abfiltriert (G3) und dreimal mit ca. 20 ml H_2O und einmal mit 15 ml THF gewaschen. Anschließend trocknet man im Hochvak. 5 hat nur eine geringe Löslichkeit in CS_2 und ist in anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Ausbeute 1.6 g (63.7% d. Th.). Schmp.: 254°C .

$\text{C}_5\text{H}_9\text{As}_3\text{S}_3$ (390.1)

Ber. C 15.40 H 2.33 As 57.62 S 24.66,

Gef. C 15.45 H 2.31 As 57.49 S 24.81.

Um geeignete Kristalle von 5 für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, wurden ca. 200 mg Substanz im Einschlußrohr mehrere Tage sublimiert (Heizmanteltemp. 180 - 220⁰ C). Die noch etwas trüben Kristalle wurden mit CS₂ gewaschen und anschließend vermessen.

b) In eine Lösung von 800 mg (2.34 mmol) CH₃C(CH₂AsO)₃ (4) in 25 ml THF leitet man H₂S ein. Nach etwa 15 min beginnt 5 in gelben Kristallen auszufallen. 5 wird abfiltriert (G3), dreimal mit je 5 ml THF gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Ausbeute 530 mg (58.0% d. Th.).

C₅H₉As₃S₃ (390.1)

Ber. C 15.40 H 2.33,

Gef. C 15.55 H 2.39.

4.3. 6-Methyl-1.3.5-triarsa-8.2-diselena-tricyclo- [3.3.1.0^{3,4}]nonan (6)

Zur Darstellung von NaSeH werden 0.39 g (5.0 mmol) graues Selen mit 0.2 g (5.3 mmol) NaBH₄ in 25 ml THF 1.5 h gerührt [52]. Nach beendeter Gasentwicklung werden 1.76 g (1.67 mmol) CH₃C(CH₂AsI₂)₃ in 30 ml THF langsam zugetropft. Nachdem 1 h zum Sieden erhitzt worden ist, versetzt man die Reaktionslösung mit 70 ml Ethanol. Ein sich bildender Niederschlag von rotem Selen wird abfiltriert (G3). Das Lösungsmittel des Filtrats wird im Vak. bis auf ca. 10 ml eingeeengt und der gelborangefarbene Niederschlag abfiltriert (G3). Man wäscht mit 10 ml Petrolether nach und trocknet das Produkt.

Umkristallisation aus THF/CH₂Cl₂ bei -24° C liefert analysenreines 6 in goldgelben Kristallen. Ausbeute 0.26 g (34.5% d.Th.). Schmp.: 124° C.

C₅H₉As₃Se₂ (451.8)

Ber. C 13.29 H 2.01 As 49.75 Se 34.95,

Gef. C 13.38 H 2.03 As 49.61 Se 34.76.

4.4. Reaktion von CH₃C(CH₂AsI₂)₃ mit Na₂Te

2.2 g (2.1 mmol) CH₃C(CH₂AsI₂)₃ werden in 50 ml THF mit 1.1 g (6.3 mmol) Na₂Te (dargestellt aus 0.8 g Te und 290 mg Na) 12 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch mit dem Fön leicht erwärmt. Der schwarze, ungelöste Rückstand von Te und NaI wird abfiltriert (G3) und das Lösungsmittel des Filtrats im Vak. entfernt. Nach erneuter Aufnahme in 50 ml CH₂Cl₂, 10 ml THF und 20 ml Methanol wird nochmals von ungelöstem abfiltriert (G3). Das Lösungsmittelgemisch wird im Vak. abdestilliert und aus dem festen Rückstand CH₃C(CH₂As)₃ (2) im Hochvak. heraussublimiert (Badtemp. ca. 100° C). Ausbeute 320 mg (52.2 % d. Th.).

C₅H₉As₃ (293.9)

Ber. C 20.43 H 3.08,

Gef. C 20.45 H 3.03.

4.5. 2.4.7.9-Tetramethyl-1.3.5-triarsa-2.4.9-triaza-
adamantan (7)

Man leitet in eine Lösung von 5.6 g (5.3 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ in 100 ml THF gasförmiges Methylamin ein, welches vorher mit Molekularsieb (Porendurchmesser 400 pm) getrocknet wurde. Nach ca. 1h ist die Reaktion beendet; gleichzeitig wird die anfänglich orangegelbe Lösung fast farblos. Man erwärmt leicht, um überschüssiges Methylamin zu vertreiben. Anschließend wird das ausgefallene $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_3\text{I}$ abfiltriert (63). Das Lösungsmittel wird im Vak. abdestilliert, der Rückstand im Hochvak. bei ca. 80°C (Badtemp.) sublimiert. Eine erneute Sublimation liefert weiße analysenreine Kristalle von 7. Ausbeute 1.4 g (69.2 % d. Th.), Schmp.: 89°C .

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{As}_3\text{N}_3$ (381.0)

Ber. C 25.22 H 4.76 N 11.03,

Gef. C 25.44 H 4.85 N 10.95.

Molmasse osmometr. in THF: 398.

4.6. 2.4.9-i-Propyl-7-methyl-1.3.5-triarsa-2.4.9-triaza-
adamantan (8)

Zu einer Lösung von 10.0 g (9.5 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ in 200 ml THF tropft man langsam 1.7 g (28.8 mmol) i-Propylamin und 10 ml Triethylamin, verdünnt mit 25 ml THF. Es wird 12 h bei Raumtemp. gerührt anschließend 2 h zum Sieden erhitzt. Man engt die Lösung auf ca. $1/4$ des Vol.

ein, setzt 75 ml Diethylether zu und filtriert das ausgefallene Ammoniumsalz ab (G3). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das zurückbleibende gelbliche Öl an der Schirmdestille (Abb. 22) im Hochvak. destilliert (Badtemp. 130°C). Ausbeute 2,3 g (52,2 % d. Th.). Schmp.: ca. 25°C .

$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{As}_3\text{N}_3$ (465,2)

Ber. C 36,15 H 6,50 N 9,03,

Gef. C 36,31 H 6,58 N 8,79.

Molmasse osmometr. in CH_2Cl_2 : 476.

4.7. 2.4.9-n-Butyl-7-methyl-1.3.5-triarsa-2.4.9-triaza-adamantan (9)

Zu einer Lösung von 5,0 g (4,7 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ in 125 ml THF tropft man langsam 1,1 g (15,0 mmol) n-Butylamin und 5 ml Triethylamin, verdünnt mit 30 ml THF. Anschließend erhitzt man 2 h zum Sieden. Das Lösungsmittel wird im Vak. entfernt und der Rückstand mit ca. 50 ml Petrolether versetzt. Man filtriert das Ammoniumsalz ab (G3) und wäscht mit 50 ml Petrolether portionsweise nach. Der Petrolether wird im Vak. abgezogen und das zurückbleibende gelbliche Öl an der Schirmdestille (Abb. 22) im Hochvak. destilliert (Badtemp. 170°C). Ausbeute 1,4 g (58,3 % d. Th.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{As}_3\text{N}_3$ (507,3)

Ber. C 40,25 H 7,15 N 8,28,

Gef. C 40,50 H 7,14 N 8,19.

Molmasse osmometr. in CH_2Cl_2 : 517.

4.8. 2.4.9-Phenyl-7-methyl-1.3.5-triarsa-2.4.9-triaza-
adamantan (10)

Zu einer Lösung von 5.0 g (4.7 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ in 125 ml THF tropft man langsam 1.3 g (14.2 mmol) Anilin und 5 ml Triethylamin, verdünnt mit 75 ml THF. Anschließend erhitzt man 2 h zum Sieden. Das kristallin ausgefallene Produkt, als auch das Ammoniumsalz werden abfiltriert (G3). Zur Entfernung des Ammoniumsalzes wird zweimal mit je 10 ml Methanol nachgewaschen. Umkristallisation von 5 aus heißem CHCl_3 (0.7 g/70 ml) liefert analysenreines 5. Ausbeute 1.7 g (63.3 % d. Th.). Schmp.: 308°C .

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{As}_3\text{N}_3$ (567.2)

Ber. C 48.70 H 4.27 As 39.63 N 7.41,

Gef. C 48.82 H 4.45 As 39.88 N 7.36.

4.9. 2.4.9-p-Tolyl-7-methyl-1.3.5-triarsa-2.4.9-triaza-
adamantan (11)

a) Zu einer Lösung von 5.0 g (4.7 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ in 125 ml THF tropft man langsam 1.5 g (14.2 mmol) p-Toluidin und 5 ml Triethylamin, verdünnt mit 75 ml THF. Anschließend erhitzt man 2.5 h zum Sieden. Die Lösung wird auf die Hälfte des Vol. eingeeengt und mit 50 ml Diethylether versetzt. Das ausgefallene Ammoniumsalz wird abfiltriert (G3). Nachdem das Lösungsmittel des Filtrates abdestilliert wurde kann 11 durch Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Ether bei -24°C oder CHCl_3 /Ether analysenrein erhalten wer-

den. Ausbeute 1,8 g (62.3 % d. Th.).

b) 1,5 g (3,9 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNCH}_3)_3$ (7) und 1,3 g (12,1 mmol) p-Toluidin werden in 50 ml THF 60 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vak. entfernt und der feste Rückstand in Einschlußrohr sublimiert (Heizmanteltemp. 180°C). Ausbeute 1,6 g (66,7 % d. Th.). Schmp.: 183°C .

$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{As}_3\text{N}_3$ (609,3)

Ber. C 51,25 H 4,96 As 37,05 N 6,90,

Gef. C 51,29 H 4,94 As 37,32 N 6,93.

Molmasse osmometr. in CH_2Cl_2 : 615.

4.10. 2,4,9-Trimethylsilyl-7-methyl-1,3,5-triarsa-2,4,9-triazaadamantan (12) und 1-Trimethylsiloxi-4-iod-butan (13)

a) Zu einer Lösung von 5,0 g (4,7 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ in 100 ml THF tropft man langsam 2,3 g (14,2 mmol) Bis(trimethylsilyl)amin und 2,5 ml Triethylamin in 50 ml THF. Man erhitzt das Reaktionsgemisch 6 h zum Sieden. Das ausgefallene Ammoniumsalz wird abfiltriert (G3) und das Lösungsmittel des Filtrates abgezogen. Der ölig-feste Rückstand wird mit 25 ml Petrolether versetzt und die festen Bestandteile erneut abfiltriert (G3). Nach dem Entfernen des Petrolethers wird der klare flüssige Rückstand an der Schirmdestille (Abb. 22) destilliert. Bei Raumtemp. und Hochvak. kondensiert zunächst das 1-Trimethylsiloxi-4-iod-butan. Bei Erhöhung der Badtemp. auf 90°C folgt das Produkt 12.

b) Zu einer Lösung von 4.8 g (4.5 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ in 100 ml THF tropft man langsam 2.5 g (13.6 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid gelöst in 50 ml Benzol. Man erhitzt 5 h zum Sieden, destilliert das Lösungsmittel vollständig ab. Nachdem der Rückstand mit 25 ml Petrol-ether versetzt wurde, wird das feste NaI abfiltriert (G4). Der weitere Prozeß ist der gleiche wie unter a) beschrieben.

2.4.9-Trimethylsilyl-7-methyl-1.3.5-triarsa-2.4.9-triazaadamantan, Ausbeute 0.6 g (23.7 % d. Th.).

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{As}_3\text{N}_3\text{Si}_3$ (555.5)

Ber. C 30.27 H 6.53 N 7.57,

Gef. C 30.44 H 6.64 N 7.64.

1-Trimethylsiloxi-4-iodbutan, Ausbeute 2.3 g (62.0 % d.

Th.). $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.15 (s, 9H, CH_3Si) 1.81 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$)

3.30 (t, $\underline{J}$ = 6 Hz; 2H, $\text{I}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2$) 3.73 (t, $\underline{J}$ = 6 Hz, 2H, $-\text{O}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2$).

$\text{C}_7\text{H}_{17}\text{IOSi}$ (272.2)

Ber. C 30.89 H 6.30,

Gef. C 30.93 H 6.13.

4.11. Die Reaktionen von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNR})_3$ [$\text{R} = \text{CH}_3$ (7), $i\text{-C}_4\text{H}_9$ (8), $n\text{-C}_4\text{H}_9$ (9)] mit CS_2

920 mg (2.40 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNCH}_3)_3$ (7), bzw. 780 mg (1.68 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_3\text{H}_7)_3$ (8), bzw. 420 mg (0.83 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_4\text{H}_9)_3$ (9) werden jeweils in ca. 5 ml CS_2 gelöst und kurzzeitig zum Sieden erhitzt. Bei 7 werden dieser Lösung vor dem Erhitzen noch 5 ml THF zugesetzt. Nach etwa drei d ist jeweils die Hauptmenge $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsS})_3$ (5) auskristallisiert. Man filtriert ab und kristallisiert 5 aus siedendem THF um. Bei 8 und 9 wird das Lösungsmittel des Filtrats vorsichtig abdestilliert. Durch weitere Destillation an der Schirmdestille (Abb. 22) können geringe Mengen $(\text{CH}_3)_2\text{CHNCS}$, bzw. $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NCS}$ isoliert werden. Analyse von 5:

$\text{C}_5\text{H}_9\text{As}_3\text{S}_3$ (390.1)

Ber. C 15.44 H 2.33,

Gef. C 15.71 H 2.46: dargestellt aus 7,

C 15.63 H 2.47: dargestellt aus 8,

C 15.92 H 2.48: dargestellt aus 9.

IR: $\nu_{\text{as}}(\text{NCS})$ in cm^{-1}

Verbindung:	CH_3NCS	$(\text{CH}_3)_2\text{CHNCS}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NCS}$
Phase:	in THF	Film	Film
	2200 m ^{a)}	2155 st	2180 st
	2120 m-st ^{a)}	2110 sst	2138 st
		2010 m	2010 sst

a) Aufgespalten durch Fermiresonanz mit $\nu_{\text{s}}(\text{NCS})$ bei 1065 (m) cm^{-1} .

b) Die breiten, aufgespaltenen Banden sind charakteristisch

für die Isothiocyanate. Die isomeren S-Thiocyanate zeigen dagegen nur jeweils eine scharfe Bande [108].

4.12. 6-Methyl-8.8.2.2-tetra-ethoxycarbonyl-1.3.4-triarsa-
tricyclo[3.3.1.0^{4,3}]nonan (14)

Zu 5.00 g (4.74 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$, gelöst in 100 ml THF, tropft man 2.28 g (14.20 mmol) Malonsäurediethylester und 2.9 g (28.7 mmol) Triethylamin in 50 ml Diethylether. Nach beendeter Zugabe werden dem Reaktionsgemisch weitere 50 ml Diethylether zugesetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man 12 h bei Raumtemp. und erhitzt anschließend noch 2 h zum Sieden. Das ausgefallene Ammoniumsalz $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]\text{I}$, wird abfiltriert (G3) und zweimal mit je 25 ml Diethylether gewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wird im Vak. völlig entfernt. Aus dem rot-braunen Rückstand wird das Produkt durch fünfmaliges Extrahieren mit je 25 ml Diethylether herausgelöst. Geringe Mengen an Schwebeteilchen werden abfiltriert (G4). Sodann engt man das Filtrat auf die Hälfte des ursprünglichen Vol. ein. Bei -24°C bilden sich goldgelbe Kristalle von 14. Durch weitere zweimalige Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Diethylether (-24°C) ist 14 analysenrein in farblos-weißen Kristallen zugänglich. Ausbeute 0.92 g (31.8 % d. Th.). Schmp.: 116°C .

$\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{As}_3\text{O}_8$ (610.2)

Ger. C 37.40 H 4.79 As 36.83,

Gef. C 37.71 H 4.90 As 36.69.

Molmasse (osmometr. in CH_2Cl_2): 630.

(FD-massenspektrometr.): 610.

4.13. 6-Methyl-8,8,2,2-tetra-methoxycarbonyl-1,3,4-triarsa-tricyclo[3.3.1.0^{4,3}]nonan (15)

Zu 2.00 g (1.90 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$, gelöst in 50 ml THF, tropft man 0.75 g (5.68 mmol) Malonsäuredimethylester und 1.2 g (11.9 mmol) Triethylamin in 25 ml THF. Das Reaktionsgemisch wird 3 h zum Sieden erhitzt. Nachdem das ausgefallene Ammoniumsalz, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]\text{I}$, abfiltriert worden ist (G3), wird das Lösungsmittel des Filtrats im Vak. völlig entfernt. Man extrahiert den rot-braunen Rückstand portionsweise mit ca. 120 ml Diethylether. Der Ether des Extrakts wird im Vak. abdestilliert. Das Rohprodukt wird in 25 ml Diethylether/10 ml Benzol aufgenommen und über eine Säule (Durchmesser 1 cm; Füllhöhe ca. 15 cm; Füllmaterial Al_2O_3 neutral) filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittelgemisches wird das zurückbleibende weiße 15 im Hochvak. getrocknet. Ausbeute 320 mg (30.5 % d. Th.). Schmp.: 164°C .

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{As}_3\text{O}_8$ (554.1)

Ber. C 32.52 H 3.82,

Gef. C 32.47 H 3.98.

Molmasse (osmometr. in CH_2Cl_2): 570.

4.14. 6-Methyl-8,8,2,2-tetra-benzoyl-1,3,4-triarsa-tricyclo[3.3.1.0^{4,3}]nonan (16)

Zu 5.00 g (4.74 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$, gelöst in 100 ml THF, tropft man 3.18 g (14.18 mmol) 1,3-Diphenylpropandion-(1.3) und 3.6 g (35.8 mmol) Triethylamin in 40 ml THF. Anschließend erhitzt man 1 h zum Sieden. Das ausgefallene Ammoniumsalz,

$[(C_2H_5)_3NH]I$, wird abfiltriert (G3) und dreimal mit je 10 ml THF gewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wird im Vak. entfernt und der braune, klebrige Rückstand mit 50 ml Benzol versetzt. Das zurückbleibende, gelbe 16 wird abfiltriert (G3) und dreimal mit je 10 ml Benzol gewaschen. Das Rohprodukt wird aus $CHCl_3$ /Diethylether (40 ml/50 ml) bei $-24^{\circ}C$ umkristallisiert. Um noch vorhandenes Ammoniumsalz zu entfernen, wäscht man mit 25 ml Methanol, 10 ml THF und trocknet 16 im Hochvak. Ausbeute 650 mg (18.6 % d. Th.). Schmp. (Zers.): ab $220^{\circ}C$.

$C_{35}H_{29}As_3O_4$ (738.4)

Ber. C 56.93 H 3.96,

Gef. C 57.38 H 4.02.

4.15. 4-Methyl-1.2.6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan (2)

a) Zu einer Lösung von $NaAs(C_6H_5)_2$ { dargestellt nach der Methode von Hewertson und Watson [109] aus 20 g (65.3 mmol) Triphenylarsin } in 200 ml THF wird eine Lösung von 23 g (21.8 mmol) $CH_3C(CH_2AsI_2)_3$ in 500 ml THF zugetropft. Anschließend wird die fast farblose Lösung 2 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Man versetzt das Reaktionsgemisch mit 100 ml Petrolether, filtriert das ausgefallene NaI ab (G3) und wäscht zweimal mit je 20 ml Petrolether nach. Das Lösungsmittel des Filtrats wird im Vak. entfernt und das Diphenyliodarsin im Hochvak. abdestilliert. Im Destillationskolben bleibt 2 zurück, welches nach zweifacher Sublimation im Hochvak. analysenrein erhalten wird.

Ausbeute 2.3 g (35.9 % d. Th.). Massen- und IR-Spektrum stimmen mit dem auf anderem Wege dargestellten 2 überein [31].

$C_5H_9As_3$ (293.9)

Ber. C 20.43 H 3.09,

Gef. C 20.13 H 3.21.

2.0 g (5.6 mmol) des isolierten Diphenyliodarsins werden wegen der hohen Giftigkeit der Verbindung nicht direkt charakterisiert, sondern in 15 ml THF gelöst und in der Wärme mit Wasser versetzt, bis die Lösung entfärbt ist. Das ausgefallene Bis(diphenylarsin)oxid wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und einmal mit wenig Methanol. Anschließend wird es im Vak. getrocknet. Schmp.: $95^{\circ}C$, Lit. [110] Schmp.: $95^{\circ}C$.

$C_{24}H_{20}As_2O$ (474.3)

Ber. C 60.78 H 4.25,

Gef. C 61.23 H 4.21.

MS: {m/e} (rel. Int.): 474 (100) M^+ ; 458 (15.8) $M^+ - O$; 397 (10.5) $M^+ - C_6H_5$; 306 (89.5) $M^+ - C_6H_5AsO$; 245 (31.6) $M^+ - (C_6H_5)_2As$; 229 (94.7) $M^+ - (C_6H_5)_2AsO$; 227 (98.0) $M^+ - (C_6H_5)_2As(OH)H$; 152 (98.2) $M^+ - (C_6H_5)_3AsO$.

IR: $\nu(As-O-As)$: 719 sst [cm^{-1}].

b) 0.56 g (1.43 mmol) $CH_3C(CH_2AsS)_3$ werden mit 1.13 g (4.31 mmol) Triphenylphosphin zusammengeschmolzen (Badtemp. ca. $130^{\circ}C$). Nach ca. 1 h läßt man abkühlen. Der Schmelzku- chen wird in 25 ml Benzol gelöst. Ein minimaler brauner Nie- derschlag wird abfiltriert (G4), das Lösungsmittel des Fil- trats im Vak. entfernt. Anschließend Sublimation im Hochvak. (Badtemp. $70 - 90^{\circ}C$) liefert analysenreines 2, das auch IR- und massenspektrometrisch identifiziert wurde [31].

Ausbeute 0.35 g (82.9 % d. Th.).

$C_5H_9As_3$ (293.9)

Ber. C 20.43 H 3.09,

Gef. C 20.58 H 3.08.

4.16. 1.1.1-Tris(dichlorarsinomethyl)ethan-Methylen-
chlorid (1/1) (18)

a) In eine Lösung von 900 mg (1.48 mmol) $CH_3C(CH_2AsNC_6H_4-CH_3)_3$ (11) in 30 ml CH_2Cl_2 leitet man ca. 5 min HCl-Gas, welches über Molekularsieb (4 Å) getrocknet wurde. Der sich bildende Niederschlag von $(CH_3C_6H_4NH_3)Cl$ wird abfiltriert (G3) und zweimal mit je 10 ml CH_2Cl_2 nachgewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wird etwa auf die Hälfte eingeeengt. Bei $-24^\circ C$ bilden sich nach 3 d farblose bis weiße Kristalle von 18. Umkristallisation bei gleichen Bedingungen liefert analysenreines 18. Ausbeute 550 mg (63.0 % d. Th.).

b) 850 mg (2.49 mmol) $CH_3C(CH_2AsO)_3$ (4) werden mit 1.35 g (7.45 mmol) $AsCl_3$ zur Reaktion gebracht. Nachdem das Reaktionsgemisch abgekühlt ist, digeriert man den Schmelzkuchen in 35 ml CH_2Cl_2 und erhitzt zum Sieden. Anschließend filtriert man das As_4O_6 ab (G3) und wäscht zweimal mit je 10 ml CH_2Cl_2 nach. Das Lösungsmittel des Filtrats wird im Vak. völlig entfernt. Nach erneutem Lösen des Rohproduktes in 50 ml CH_2Cl_2 und Filtration (G3) kristallisiert analysenreines 18 bei $-24^\circ C$ aus. Ausbeute 920 mg (62.5 % d. Th.).

As_4O_6

MS: [m/e] (rel. Int.): 396 (23) M^+ ; As_3O_5 305 (10); As_3O_4 289 (35); As_3O_3 273 (14); As_3O_2 257 (4); As_2O_3 198 (8);

As_2O_2 182 (44); As_2O 166 (10); AsCl_2 145 (41); AsCl 110 (58); AsO 91 (100); As 75 (97).

Cl-haltige Fragmente bezogen auf ^{35}Cl .

c) 2.03 g (5.94 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ (4) reagieren mit 2.45 g (17.8 mmol) PCl_3 äußerst heftig. Nach dem Abkühlen nimmt man in 100 ml CH_2Cl_2 auf und erhitzt 1 h zum Sieden. Der gelblich feine Niederschlag von P_4O_{10} wird abfiltriert (G4). Das Lösungsmittel des Filtrats wird im Vak. völlig entfernt. Nach erneutem Lösen in 80 ml CH_2Cl_2 wird nochmals von Ungelöstem abfiltriert (G4). Aus dem Filtrat wird nach 3 d bei -24°C analysenreines 18 erhalten. Ausbeute 1.69 g (48.2 % d. Th.).

Schmp.: ab 143°C .

$\text{C}_5\text{H}_9\text{As}_3\text{Cl}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (591.5)

Ber. C 12.18 H 1.87,

Gef. C 12.30 H 1.89.

Molmasse osmometr. in THF: 560,

massenspektrometr. : 504 ($\text{C}_5\text{H}_9\text{As}_3\text{Cl}_6$)

Leitfähigkeit in THF: $\kappa = 61.7 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Lambda = 0.21 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

4.17. 1.1.1-Tris(arsonsäuremethyl)ethan-Wasser (1/1)(19a)

a) 750 mg (2.19 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ (4) werden in 40 ml THF gelöst. Nach dem Hinzufügen von ca. 15 ml H_2O_2 (30 proz.) wird bis zur Siedehitze erwärmt. Anschließend läßt

man das Lösungsmittel durch mehrtägiges Stehen an der Luft verdunsten. Die zurückbleibenden Kristalle von 19a werden erneut in ca. 15 ml H_2O gelöst, und von geringen wasserunlöslichen Verunreinigungen abfiltriert (G3). Durch erneute isotherme Verdampfung des Filtratlösungsmittels erhält man analysenreine, farblose Kristalle von 19a. Ausbeute 690 mg (68.3 % d. Th.).

Die wasserfreie Form von 1.1.1-Tris(arsonsäuremethyl)ethan (19) erhält man bei dem gleichen Prozeß mehr oder weniger zufällig. Es bilden sich nach dem Verdunsten des Lösungsmittels perlmuttartig glänzende Kristalle von 19.

b) 620 mg (1.59 mmol) $CH_3C(CH_2AsS)_3$ (5) werden in 20 ml THF suspendiert und mit 15 ml H_2O_2 (30 proz.) versetzt. Man erhitzt solange zum Sieden, bis alles $CH_3C(CH_2AsS)_3$ gelöst ist. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels löst man den Rückstand in 20 ml H_2O , filtriert den entstandenen Schwefel ab (G3). Nach erneutem Abdampfen des Lösungsmittels ist 19a zugänglich. Ausbeute 410 mg (55.8 % d. Th.).

c) 1.0 g (0.95 mmol) $CH_3C(CH_2AsI_2)_3$ (2) werden in ca. 40 ml THF gelöst. Man setzt in der Siedehitze tropfenweise solange H_2O_2 (30 proz.) zu, bis die lebhaftes Iodenentwicklung aufgehört hat und die Lösung farblos geworden ist. Der weitere Reinigungsprozeß ist der gleiche wie unter a) beschrieben. Ausbeute 350 mg (79.9 % d. Th.) 19a.

1.1.1-Tris(arsonsäuremethyl)ethan (19)

Schmp.: 162 - 163° C.

$C_5H_{15}As_3O_9$ (443.9)

Ber. C 13.53 H 3.41,

Gef. C 13.51 H 3.56.

Leitfähigkeit in H_2O : $\kappa = 299.5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$\Lambda = 166.9 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$.

1.1.1-Tris(arsonsäuremethyl)ethan-Wasser (1/1) (19a)

Schmp.: ab 138° C.

$C_5H_{17}As_3O_{10}$ (462.0)

Ber. C 13.00 H 3.71,

Gef. C 13.14 H 3.81.

Leitfähigkeit in H_2O : $\kappa = 243.0 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$\Lambda = 153.8 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$.

4.18. 1.1.1-Tris(dihydridoarsinomethyl)ethan (20)

Man tropft eine Lösung von 6.0 g (5.7 mmol) $CH_3C(CH_2-AsI_2)_3$ (1) in 125 ml THF zu 2.0 g (52.7 mmol) $LiAlH_4$ in 75 ml THF. Nach beendeter Zugabe läßt man noch 12 h bei Raumtemp. rühren, und zersetzt danach das überschüssige $LiAlH_4$ durch tropfenweise Zugabe von 60 ml N_2 -gesättigtem Wasser (Kühlung). Nach der Zugabe von jeweils 50 ml Diethylether wird die organische Phase viermal abpipetiert und über ca. 20 g $MgSO_4$ 12 h getrocknet. Das Lösungsmittel wird nach Abfiltration des Trockenmittels (G3) im Vak. bei Raumtemp. abdestilliert und das farblose, hochviskose Öl in einer "Schirmdestillation" (Abb.

22) im Hochvak. destilliert (Badtemp. ca. 90° C). Ausbeute 1.1 g (64.5 % d. Th.).

$C_5H_{15}As_3$ (299.9)

Ber. C 20.02 H 5.04,

Gef. C 20.79 H 4.72.

Molmasse massenspektrometr.: 300.

4.19. 4-(Dihydridoarsinomethyl)-1.2.6-triarsa-tricyclo-
[2.2.1.0^{2,6}]heptan (23)

5.0 g (3.6 mmol) gelbes $C(CH_2AsI_2)_4$, gelöst in 150 ml THF, werden zu 1.7 g (44.8 mmol) $LiAlH_4$, gelöst in 75 ml THF, getropft. Die entfärbte Lösung wird noch 5 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend zersetzt man mit 50 ml N_2 -gesättigtem Wasser das überschüssige $LiAlH_4$ (Kühlung). Nach der Zugabe von jeweils 50 ml Diethylether wird die organische Phase viermal abpipettiert und über ca. 20 g $MgSO_4$ 12 h getrocknet. Das Trockenmittel wird abfiltriert (G3) und das Lösungsmittel im Vak. bei Raumtemp. abdestilliert. Der Rückstand, ein farbloses, übelriechendes Öl, ist das Rohprodukt $C(CH_2AsH_2)_4$ (22). Man evakuiert nun das Reaktionsgefäß und saugt aus einer Pipette ca. 100 ml gasförmiges O_2 ein. Nach ca. 1 h ist das Öl fest geworden. Nach zweimaliger Sublimation im Hochvak. (Badtemp. 50° C) kann 23 analysenrein erhalten werden. 23 hat im Gegensatz zu 22 einen aromatischen Geruch. Ausbeute 360 mg (27.0 % d. Th.). Schmp.: 55-56° C.

$C_5H_{10}As_4$ (369.8)

Ber. C 16.24 H 2.73,

Gef. C 16.38 H 2.90.

Molmasse massenspektrometr.: 370.

4.20. 7-Methyl-1.3.5-triarsa-2.4.9-trioxaadamantan-As-pentacarbonylchrom (24)

301 mg (0.88 mmol) $CH_3C(CH_2AsO)_3$ und 193.6 mg (0.88 mmol) $Cr(CO)_6$ werden in ca. 40 ml THF aufgelöst und in einem Quarz-Schlenkrohr unter Rühren 5 h mit UV-Licht (Hg-Tauchlampe, Typ TQ 150 Z, Fa. Original Hanau Quarz-lampen GmbH, Hanau) bestrahlt. Anschließend wird das THF abgezogen und der Rückstand zweimal aus CH_2Cl_2 /Petrol-ether umkristallisiert. Man filtriert das gelbliche Produkt 24 ab (P3), und wäscht es noch zweimal mit ca. 25 ml Petrolether. Anschließend wird 24 im Hochvak. getrocknet. 24 löst sich in Aceton, THF, CH_2Cl_2 . Ausbeute 249 mg (53 % d. Th.), Schmp.: $105^{\circ}C$. $CH_3C(CH_2AsO)_3Cr(CO)_5$.

$C_{10}H_9As_3CrO_8$ (533.9)

Ber. C 22.49 H 1.70

Gef. C 22.46 H 2.00.

4.21. 7-Methyl-1.3.5-triarsa-2.4.9-trioxaadamantan-As,-As'bis(pentacarbonylchrom) (25)

258.7 mg (0.76 mmol) $CH_3C(CH_2AsO)_3$ und 333 mg (1.52 mmol) $Cr(CO)_6$ werden in ca. 50 ml THF gelöst und in einem

Quarz-Schlenkrohr mit UV-Licht bestrahlt. Nach 6 h stellt man keine CO-Entwicklung mehr fest. Das Lösungsmittel wird im Vak. abgezogen. 25 wird noch zweimal aus CH_2Cl_2 /Petrolether umkristallisiert, abgesaugt (P3), mit wenig Petrolether mehrmals gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Das hellgelbe 25 ist in Aceton, THF und CH_2Cl_2 gut löslich. Ausbeute 309 mg (66 % d. Th.), Schmp.: 110°C . $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$.

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{As}_3\text{Cr}_2\text{O}_{13}$ (726.0)

Ber. C 24.82 H 1.25,

Gef. C 24.39 H 1.66.

4.22. 7-Methyl-1.3.5-triarsa-2.4.9-trioxaadamantan-As,As'-As"tris(pentacarbonylchrom) (26)

179 mg (0.52 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ und 346 mg (1.57 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ werden in ca. 60 ml THF gelöst und in einem Quarz-Schlenkrohr mit UV-Licht bestrahlt, bis keine CO-Entwicklung festzustellen ist. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand aus CH_2Cl_2 /Petrolether umkristallisiert, abgesaugt, mit wenig Petrolether gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Das weiß-gelbliche 26 ist analysenrein und gut löslich in Aceton, THF und CH_2Cl_2 . Ausbeute 350 mg (73.% d. Th.), Schmp. 165°C . $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_3$.

$\text{C}_{20}\text{H}_9\text{As}_3\text{Cr}_3\text{O}_{18}$ (918.0)

Ber. C 26.17 H 0.99 As 24.48 Cr 16.99,

Gef. C 25.79 H 1.19 As 25.60 Cr 16.00.

4.23. Bis(7-methyl-1.3.5-triarsa-2.4.9-trioxa-adamantan-As)(tetracarbonylmolybdän) (27)

220 mg (0.64 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ und 85 mg (0.32 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ werden in ca. 50 ml THF gelöst und in einem Quarz-Schlenkrohr 10 h mit UV-Licht bestrahlt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der gelbliche Rückstand wird aus CH_2Cl_2 /Petrolether umkristallisiert und abgesaugt, mit Petrolether gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Das gelbliche 27 zeigt eine mäßige Löslichkeit in Aceton, THF und CH_2Cl_2 . Ausbeute 100 mg (35 % d. Th.), Schmp.: 195°C unter Zersetzung. $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3]_2\text{Mo}(\text{CO})_4$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{As}_6\text{MoO}_{10}$ (891.8)

Ber. C 18.86 H 2.04,

Gef. C 19.14 H 2.56.

Molmasse osmometr. in THF: 764

4.24. Bis(7-methyl-1.3.5-triarsa-2.4.9-trioxa-adamantan-As)(tetracarbonylwolfram) (28)

128.6 mg (0.36 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ werden in 50 ml THF gelöst und in einem Quarz-Schlenkrohr 4 h mit UV-Licht bestrahlt. Man gibt 250 mg (0.73 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ in die gelbliche Lösung und läßt diese noch unter Rühren weitere 6 h bestrahlen. Das Lösungsmittel wird langsam unter Erwärmung im Vak. abgezogen. Der Rückstand wird aus CH_2Cl_2 /Petrolether zweimal umkristallisiert. Man filtriert das bräunlich-gelbe Produkt 28 ab, trocknet es im Hochvak. Die Verbindung zeigt,

eine mäßige Löslichkeit in Aceton, THF, CH_2Cl_2 . Ausbeute 176 mg (50 % d. Th.), Schmp.: 210°C unter Zersetzung.



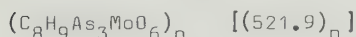
Ber. C 17.16 H 1.85,

Gef. C 17.65 H 2.00.

Molmasse osmometr. in THF: 971.

4.25. $[\text{fac-CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Mo}(\text{CO})_3]_n$ (29)

Zu einer roten Lösung von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ in 40 ml Petrol-ether und 2 ml CH_2Cl_2 gibt man bei ca. 40°C $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ portionsweise zu, solange bis sich die Lösung entfärbt. Man filtriert das weiße Produkt 29 ab, wäscht dreimal mit Petrol-ether und trocknet es im Hochvak. $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Mo}(\text{CO})_3]_n$.



Ber. C 18.41 H 1.74,

Gef. C 19.99 H 2.29.

4.26. $(\text{h}^5\text{-Cyclopentadienyl})(4\text{-methyl-1,2,6-triarsa-tricyclo-}[2.2.1.0^{2,6}]\text{heptan})(\text{thiocarbonyl})(\text{aceton})\text{eisen(II)hexa-fluorophosphat}$ (31)

116.6 mg (0.4 mmol) 2 und 145.1 mg (0.4 mmol) 30 werden in einem Quarz-Schlenkrohr in 20 ml Aceton 6 h unter Rühren mit UV-Licht bestrahlt. Die dunkelgelbe Lösung wird mit der gleichen Menge Petrolether versetzt, wobei 31 ausfällt. Man filtriert ab (G3) und trocknet 1 h im Hochvak. Ausbeute 140 mg (52.8 % d. Th.), Schmp.: 208°C .



Ber. C 25.40 H 3.05,

Gef. C 25.54 H 2.97.

Literaturverzeichnis

- 1 P. Ehrlich u. S. Hata, Die Chemotherapie der Spirillozen, Akademische Verlagsgesellschaft, Berlin (1910).
- 2 A. Tzschach u. J. Heinicke, Arsenheterocyclen, 1. Aufl. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1978).
- 3 F. Kober, Chemiker-Ztg. 103 (1979) 357 und die dort cit. Lit. (Übersichtsartikel).
- 4 H. Biltz, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 19 (1896) 417.
- 5 R. M. Bozarth, J. Am. Chem. Soc. 45 (1923) 1621.
- 6 I. N. Stranski u. G. Wolf, Z. Naturforsch. 4a (1949) 21.
- 7 A. Bystrom, Arkiv. Kem. Mineral. 25A (1948) 1.
- 8 G. Hampson u. A. Stosick, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 1812.
- 9 V. P. Cherenisimov, Opt. i Spektroskopiya 7 (1959) 454.
- 10 N. Morimoto, Mineral. J. Japan 1 (1954) 160.
- 11 K. Sommer, Z. Anorg. Allg. Chem. 377 (1970) 120.
- 12 K. Sommer u. M. Becke-Goehring, Z. Anorg. Allg. Chem. 370 (1969) 31.
- 13 F. Popp, Chem. Ber. 82 (1949) 152.
- 14 J. G. Verkade, R. W. King u. C. W. Heitsch, Inorg. Chem. 3 (1964) 884.
- 15 R. D. Bertrand, R. D. Compton u. J. Verkade, J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 2702.
- 16 Chia-Si Lu u. J. Donohue, J. Am. Chem. Soc. 66 (1944) 818.
- 17 H. Behrens u. L. Glasser, Z. Anorg. Allg. Chem. 278 (1955) 174.

- 18 K. Sommer u. M. Becke-Goehring, Z. Anorg. Allg. Chem. 339 (1965) 182.
- 19 H. J. Whitfield, J. Chem. Soc. (A) 1970, 1800.
- 20 W. Schmettow u. H. G. von Schnering, Angew. Chem. 89 (1977) 895; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16 (1977) 857.
- 21 H. G. von Schnering, D. Fenske, W. Hönle, M. Binnewies u. K. Peters, Angew. Chem. 91 (1979) 755.
- 22 K. Sommer, Z. Anorg. Allg. Chem. 377 (1970) 278.
- 23 K. Sommer, Z. Anorg. Allg. Chem. 376 (1970) 150.
- 24 K. Sommer u. A. Rothe, Z. Anorg. Allg. Chem. 378 (1970) 303.
- 25 K. Sommer, Z. Anorg. Allg. Chem. 377 (1970) 273.
- 26 K. Sommer, Z. Anorg. Allg. Chem. 383 (1971) 136.
- 27 J. Ellermann, H. Schössner, A. Haag u. H. Schödel, J. Organomet. Chem. 65 (1974) 33.
- 28 J. Ellermann, H. A. Lindner u. H. Schössner, Z. Naturforsch. 33b (1978) 603.
- 29 J. Ellermann, M. Lietz, P. Merbach, G. Thiele u. G. Zoubek, Z. Naturforsch. 34b (1979) 975.
- 30 J. Ellermann, M. Lietz, Z. Naturforsch. 35b (1980) 1514.
- 31 J. Ellermann, H. Schössner, Angew. Chem. 86 (1974) 646; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13 (1974) 601.
- 32 G. Thiele, G. Zoubek, H. A. Lindner u. J. Ellermann, Angew. Chem. 90 (1978) 133; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17 (1978) 135.
- 33 H. Schössner, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1976).

- 34 J. Ellermann, H. Schössner, H. A. Lindner u. E. Hohenberger, 17. Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, München, 3. Zirkular-Kurzreferate, S. 89 (1977).
- 35 B. J. McKerley, K. Reinhardt, J. L. Mills, G. M. Reiser, J. D. Korp u. I. Bernal, Inorg. Chim. Acta 31 (1978) L411.
- 36 E. Breitmaier, G. Haas u. W. Voelter, Atlas of Carbon-13 NMR Data, Heyden (1979).
- 37 J. B. Stothers, Carbon-13 NMR Spectroscopy, S. 61 Academic Press, New York & London, (1972).
- 38 J. Ellermann, H. A. Lindner, H. Schössner, G. Thiele u. G. Zoubek, Z. Naturforsch. 33b (1978) 1386 und die dort zit. Lit.
- 39 J. Hildbrand u. G. Kaufmann, Spectrochim. Acta 26A (1970) 1407.
- 40 C. Sourisseau u. R. Mercier, Spectrochim. Acta 34A, (1978) 173.
- 41 A. Müller, B. N. Cyvin, S. J. Cyvin, S. Pohl u. B. Krebs, Spectrochim. Acta 32A (1976) 67.
- 42 A. Müller, W. Nolte, S. J. Cyvin, B. N. Cyvin u. A. J. P. Alix, Spectrochim. Acta 34A (1978) 383.
- 43 R. Mercier und C. Sourisseau, Spectrochim. Acta 34A (1978) 337.
- 44 E. Fluck, J. E. Förster, J. Weidlein u. E. Hädicke, Z. Naturforsch. 32b (1977) 449.

- 45 L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, S. 213,
2. Auflage, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. (1964).
- 46 G. Fritz, R. Uhlmann u. W. Hölderich, Z. Anorg. Allg.
Chem. 442 (1978) 86.
- 47 W. Hönle u. H. G. v. Schnering, Z. Anorg. Allg. Chem.
442 (1978) 91.
- 48 F. Casabianca, F. A. Cotton, J. G. Riess, C. E. Rice
u. B. R. Stults, Inorg. Chem. 17 (1978) 3232.
- 49 F. A. Cotton, J. G. Riess, C. E. Rice u. B. R. Stults,
Inorg. Chem. 17 (1978) 3521.
- 50 C. E. Nordmann u. D. L. Schmitkons, Acta Crystallogr.
18 (1965) 764.
- 51 R. C. Fort, Adamantane, The Chemistry of Diamond Mole-
cules, S. 327, Marcel Dekker Inc., New York, (1976) und
die dort zit. Lit.
- 52 M. Schmidt u. G. G. Hoffmann, Angew. Chem. 90 (1978)
630.
- 53 L. Brehm, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg
(1980).
- 54 D. H. Williams u. J. Fleming, Spektroskopische Metho-
den zur Strukturaufklärung, S. 118, 4. Aufl., Georg
Thieme Verlag, Stuttgart (1979).
- 55 G. N. Chremos u. R. A. Zingaro, J. Organomet. Chem. 22
(1970) 647.
- 56 W.-W. du Mont, Angew. Chem. 92 (1980) 562.
- 57 H. J. Vetter, H. Nöth u. W. Jahn, Z. Anorg. Allg. Chem.
328 (1964) 144.
- 58 D. Hass, Z. Anorg. Allg. Chem. 325 (1963) 139.

- 59 D. Hass, Z. Anorg. Allg. Chem. 326 (1963) 192.
- 60 F. Kober, J. Organometal. Chem. 94 (1975) 393.
- 61 J. Ellermann u. M. Lietz, J. Organometal. Chem. 215 (1981) 165; J. Ellermann u. M. Lietz, J. Organometal. Chem. (1981) C, im Druck.
- 62 M. G. Voronkov, V. E. Puzanova, S. F. Pavlov u. E. I. Dubinskaja, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 2 (1975) 448;
M. G. Voronkov, V. G. Komarov, A. N. Albanov, I. M. Korotaeva und E. I. Dubinskaja, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 6 (1978) 1415.
- 63 H. Schwarz u. R. Müller, Z. Naturforsch. 35b (1980) 207.
- 64 H. D. Whiffen, J. Chem. Soc. (1956) 1350.
- 65 J. Ellermann u. M. Lietz, Z. Naturforsch. (1981) im Druck.
- 66 H.-J. Padberg u. G. Bergerhoff, J. Chem. Research (S) (1978) 252.
- 67 J. Ellermann u. H. Schössner, J. Organometal. Chem. 166 (1979) 31.
- 68 J. Ellermann u. M. Lietz, Z. Naturforsch. (1981) im Druck.
- 69 F. Kober, u. H. T. Phung, Chemiker-Ztg. 103 (1979) 119.
- 70 A. F. Holleman u. E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 71-80. Aufl., S. 395, Verlag Walter De Gruyter & CO., Berlin (1971).
- 71 K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, S. 84, John Wiley & Sons, Inc., New York, London (1963).

- 72 S. Furberg u. P. Landmark, Acta Chem. Scand. 11 (1957) 1505.
- 73 J. Ellermann u. D. Schirmacher, Angew. Chem. 80 (1968) 755; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7 (1968) 738.
- 74 H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, S. 91, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1966).
- 75 A. Simon u. H.-D. Schumann, Z. Anorg. Allg. Chem. 398 (1973) 145.
- 76 G. O. Doak u. L. D. Freedman, Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth, S. 120, John Wiley, New York (1970).
- 77 W. R. Cullen, Advan. Organometal. Chem. 4 (1966) 182.
- 78 A. B. Harvey u. M. K. Wilson, J. Chem. Phys. 44 (1966) 3535.
- 79 T. L. Duncan u. I. M. Mills, Spectrochim. Acta 20 (1964) 523.
- 80 J. Ellermann, S. P. Ong, M. Lietz u. M. Moll, J. Organometal. Chem. (1981) im Druck.
- 81 J. G. Riess u. J. R. Van Wazer, J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 2166.
- 82 M. L. Walker u. J. L. Mills, Inorg. Chem. 14 (1975) 2438.
- 83 M. L. Walker u. J. L. Mills, J. Organometal. Chem. 120 (1976) 355.
- 84 M. L. Walker u. J. L. Mills, Inorg. Chem. 16 (1977) 3033.
- 85 F. A. Cotton, Inorg. Chem. 3 (1970) 702.

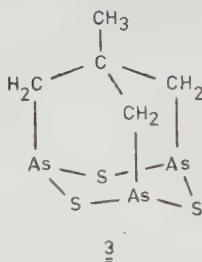
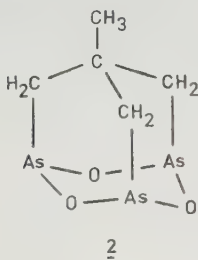
- 86 D. M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, S. 98, Edward Arnold Publishers, London (1967).
- 87 R. A. Brown u. G. R. Dobson, Inorg. Chim. Acta 6 (1972) 55.
- 88 R. Poilblanc u. M. Bigorgne, Bull. Soc. Chim. France, (1962) 1301.
- 89 M. Bigorgne, R. Poilblanc u. M. Pankowski, Spectrochim. Acta A 26 (1970) 1217.
- 90 C. Jeanne, R. Pince u. R. Poilblanc, Spectrochim. Acta A 31 (1975) 819.
- 91 F. R. Young III, R. A. Levenson, M. N. Memering u. G. R. Dobson, Inorg. Chim. Acta 8 (1974) 61.
- 92 Loc. cit. 86, S. 108.
- 93 M. Y. Darensbourg u. D. J. Darensbourg, J. Chem. Educ. 51 (1974) 787.
- 94 Loc. cit. 86, S. 99.
- 95 J. Ellermann u. H. Gäbelein, Z. Anorg. Allg. Chem. 449 (1979) 61.
- 96 E. W. Abel, M. A. Bennett, R. Burton u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (1958) 4558.
- 97 B. E. Mann in "Advances in Organometallic Chemistry" (F. G. A. Stone u. R. West) Vol. 12, S. 135, Academic Press, New York-London (1974).
- 98 J. Ellermann u. H. Schössner, J. Organometal. Chem. 118 (1976) C69.
- 99 J. Ellermann, H. A. Lindner u. H. Gäbelein, J. Organometal. Chem. 172 (1979) 39.

- 100 J. Ellermann u. L. Mader, Z. Anorg. Allg. Chem. (1981)
im Druck.
- 101 B. D. Dombek u. R. J. Angelici, Inorg. Synth. XVII (1977)
100.
- 102 J. Ellermann u. M. Lietz, J. Organometal. Chem. 213
(1981) C4.
- 103 Loc. cit. 74, S. 34 ff.
- 104 International Tables for X-Ray Crystallographie, Bd. IV,
S. 99, Kynoch Press, Birmingham (1974).
- 105 G. Sheldrick, University Chemical Laboratory, Cambridge
UK (1976); Version Cyber 172: G. Zoubek, Erlangen.
- 106 U. Wannagat u. H. Niederprüm, Chem. Ber. 94 (1961) 1540.
- 107 C. R. Krüger u. H. Niederprüm, Inorg. Synth. VIII (1966)
15.
- 108 CH. J. Pouchert, The Aldrich Library of Infrared
Spectra, Second Edit. 1975, Aldrich Chemical Company,
Milwaukee, Wisconsin USA.
- 109 W. Hewertson u. H. R. Watson, J. Chem. Soc. (1962)
1490.
- 110 W. R. Cullen u. J. Trotter, Can. J. Chem. 39 (1961)
2602.

ZUSAMMENFASSUNG

I. KAPITEL

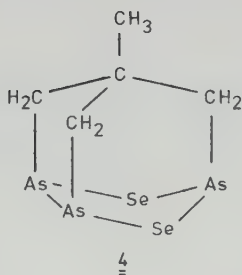
Das polyfunktionelle 1.1.1-Tris(diiodarsinomethyl)ethan, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ (1), hat sich als ausgezeichnetes Reagenz zur Darstellung von verschiedenartigen Käfig-Systemen erwiesen. In Reaktion von 1 mit H_2E ($\text{E} = \text{O}, \text{S}$) entstehen die Hetero-Adamantan-Verbindungen $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ (2) und $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsS})_3$ (3). 3 kann auch durch Umsetzung von 2 mit H_2S erhalten werden.



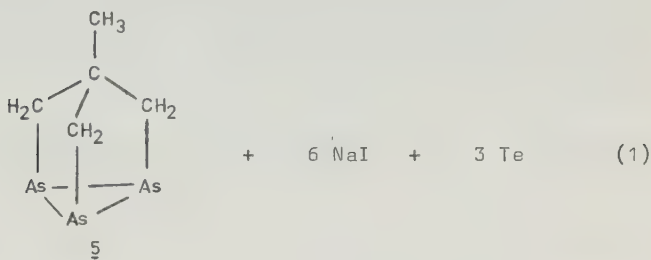
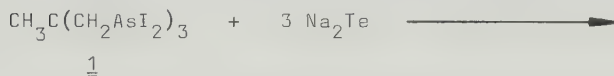
Wie die Röntgenstrukturanalyse ergab, besitzt 3 eine stark aufgeweitete Käfigstruktur. Die Bindungswinkel $[\text{C}-\text{C}(\text{H}_2)-\text{As}]$ betragen 124° !

Pharmakologische Untersuchungen an den Adamantan-Derivaten 2 und 3 ergaben eine teilweise bzw. vollständige fungistatische Wirksamkeit. Allerdings steht dieser eine hohe Toxizität entgegen.

Setzt man $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ (1) mit NaSeH um, so erhält man die Verbindung $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Se}_2$ (4) mit Noradamantanstruktur. Das Käfig-System weicht einer weiteren Aufweitung durch Bildung eines basalen Fünfringes aus.



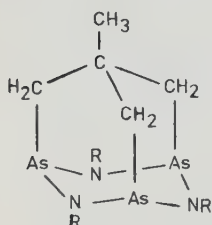
Schließlich wird bei der Reaktion von 1 mit Na_2Te "nur" noch das Organocyclotriarsan-Derivat $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (5) isoliert.



II. KAPITEL

Während Methylamin sich direkt mit $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ (1) zu dem Triarsa-triaza-adamantan $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNCH}_3)_3$ (6) umsetzt, führt die Reaktion von 1 mit $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ in THF nur bei Anwesenheit von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ als Hilfsbase zu den Adamantankäfigverbindungen $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_3\text{H}_7)_3$ (7), $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_4\text{H}_9)_3$ (8), $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_5)_3$ (9), $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ (10) und $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{AsNSi-}$

$(\text{CH}_3)_3\text{I}$ (11). 11 wird auch erhalten bei der Umsetzung von 1 mit $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$.



Verb.	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>
R	CH_3	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	C_6H_5	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

Als Nebenprodukt kann $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{CH}_2)_4\text{I}$ (12) bei beiden Synthesen von 11 isoliert werden, da das bei beiden Reaktionen gebildete $(\text{CH}_3)_3\text{SiI}$ gemäß Gl. (2) THF spaltet.



Eine Umaminierung von 6 mit p-Toluidin führt zu 10.

Alle Triarsa-triaza-adamantane sind insgesamt sehr hydrolyseempfindlich. Sie gehen mit H_2O unter Freisetzung des entsprechenden Amins quantitativ in das Triarsa-trioxa-adamantan 2 über.

Die aliphatisch substituierten Verbindungen $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNR})_3$ [$\text{R} = \text{CH}_3$ (6), $i\text{-C}_3\text{H}_7$ (7), $n\text{-C}_4\text{H}_9$ (8)] setzen sich mit CS_2 zu $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsS})_3$ (3) und den entsprechenden Alkylisothiocyanaten um. Eine Reaktion der aromatisch substituierten Triarsa-triaza-adamantane $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNR})_3$ [$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ (9), $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (10)] mit CS_2 konnte nicht festgestellt werden.

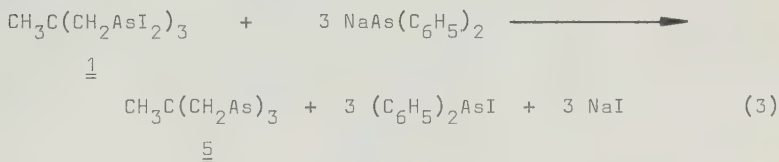
III. KAPITEL

Bei den Umsetzungen von 1 mit Malonsäurediethylester, Malonsäuredimethylester und 1.3-Diphenylpropandion-(1.3) (Molverhältnis 1:3) und Triethylamin als Hilfsbase entstehen die Verbindungen $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{E}_2$ [$\text{E} = \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ (13), $\text{C}(\text{COOCH}_3)_2$ (14) und $\text{C}(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$ (15)] mit Noradamantanstruktur.

Wie es speziell zu dieser Verbindungsbildung kommt, konnte nicht geklärt werden.

IV. KAPITEL

Die Reaktion von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ (1) mit $\text{NaAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (Molverhältnis 1:3) führt zu dem Nortricyclen-Derivat 5 und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsI}$ [Gl. (3)].



$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsI}$ wurde wegen seiner stark schleimhautreizenden Wirkung nicht direkt, sondern nach Hydrolyse als Bis(diphenylarsin)oxid charakterisiert.

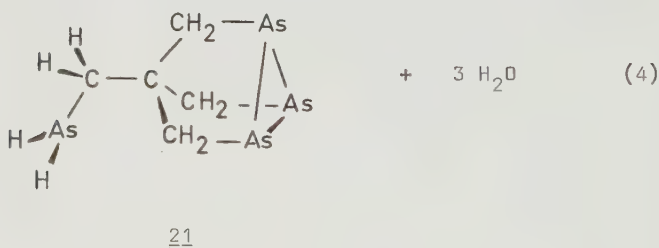
5 ist weiterhin durch Entschwefelung des Adamantans $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsS})_3$ (3) mit Triphenylphosphin in hohen Ausbeuten zugänglich.

1.1.1-Tris(dichlorarsinomethyl)ethan, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsCl}_2)_3$ (16) ist durch Reaktion von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ (10) mit gasförmigem Chlorwasserstoff erhältlich. 16 ist auch durch di-

rekte Umsetzung des Heteroadamantans $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ (2) mit AsCl_3 oder PCl_3 darstellbar. Hierbei entstehen überraschenderweise als weitere Reaktionsprodukte As_4O_6 und P_4O_{10} .

$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ (2), $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsS})_3$ (3) und $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ (1) reagieren mit H_2O_2 zu den Arsonsäuren $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{O})(\text{OH})_2]_3$ (17) und $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{As}(\text{O})(\text{OH})_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (17a).

$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ (1) und $\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_4$ (18) können mit LiAlH_4 zu $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsH}_2)_3$ (19) und $\text{C}(\text{CH}_2\text{AsH}_2)_4$ (20) reduziert werden. Durch gezielte Oxidation von 20 entsteht das neue Nortricyclen-Derivat 4-(Dihydridoarsinomethyl)-1.2.6-triarsa-tricyclo-[2.2.1.0^{2,6}]heptan (21) [Gl. (4)].



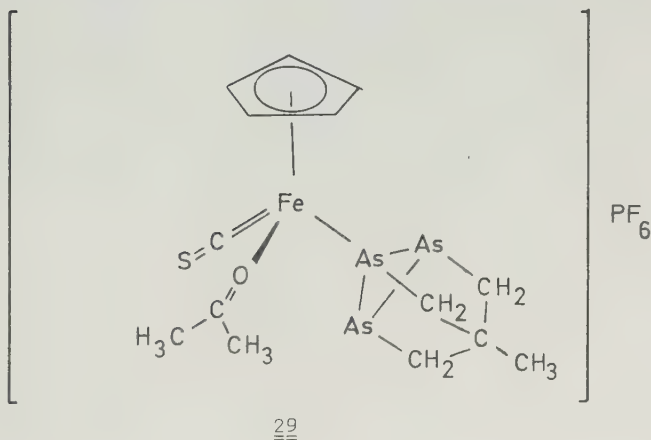
V. KAPITEL

Das Adamantan $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ (2) bildet unter UV-Bestrahlung mit Chrom-, Molybdän- und Wolframhexacarbonyl die Komplexe: $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5$ (22), $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (23), $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_3$ (24), $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3]_2\text{Mo}(\text{CO})_4$

(25) und $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3]_2\text{W}(\text{CO})_4$ (26). $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ verhält sich erwartungsgemäß wie ein maximal dreizähniger über Arsen koordinierender Ligand, der nicht chelatisierend wirkt.

Für 25 und 26 wurde eine trans-Anordnung der Liganden 2 ermittelt. $[\text{fac-CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Mo}(\text{CO})_3]_n$ (27) mit vermutlich polymerer Struktur entsteht bei der Umsetzung von 2 mit $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ ($\text{C}_7\text{H}_8 = 1.3.5\text{-Cycloheptatrien}$).

Die photochemische Reaktion von $[(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CS})] - [\text{PF}_6]$ (28) mit $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (5) liefert den kationischen Eisenthio carbonyl-Komplex $[(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\}(\text{CS}) - \{(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}\}]\text{PF}_6$ (29).



Alle neuen Verbindungen wurden, soweit möglich, durch Elementaranalyse, Leitfähigkeit, IR-, FIR-, Raman-, ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, sowie massenspektrometrisch untersucht und charakterisiert.

LEBENS LAUF

Martin Lietz

Geburtsdatum: 25.02.1948

Geburtsort: Marienheide (NRW)

Vater: Dr. Ulrich Lietz, Chemiker

Mutter: Käthe Lietz, geb. Pospiech

Schulbildung: 1954 - 1958 Volksschule Linge
1958 - 1965 Gymnasium Gummersbach
1965 - 1967 Hermann-Lietz-Schule
Schloß Bieberstein, Fulda
23.06.1967 Zeugnis der Reife

Wehrdienst: 01.07.1967 - 31.12.1968

Studium: 06.05.1969 - 31.05.1977 Studium der Chemie
an der Universität Erlangen-Nürnberg
18.07.1973 Diplom-Chemiker-Vorprüfung
31.05.1976 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
01.09.1976 - 31.05.1977 Diplomarbeit:
"Reaktionen des Lithium-bis(diphenylphos-
phino)amids"

Tätigkeiten: 01.10.1976 - 31.03.1981 stud. bzw. wiss.
Hilfskraft
01.03.1979 - 31.10.1981 wiss. Mitarbeiter DFG

